

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AB

(11)Publication number : 10-086308

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B29C 47/02
B29D 9/00
B32B 15/08
B65D 1/09
// B29K 67:00
B29L 9:00

IDS (4)

(21)Application number : 09-194455

(71)Applicant : KISHIMOTO AKIRA

(22)Date of filing : 18.07.1997

(72)Inventor : NAKAMAKI KENICHIROU

MAIDA TOMOMASA

SUZUKI KOJI

MARUHASHI KICHIJI

TAKEI YOSHIKI

SATO KAZUHIRO

MACHI SACHIKO

MIYAZAWA TETSUO

IMAZU KATSUHIRO

(30)Priority

Priority number : 08192567 Priority date : 22.07.1996 Priority country : JP

(54) LAMINATE AND CONTAINER USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate having uniformity of coating, completeness of the coating and adhesive properties as well as excellent modability and productivity to provide a resin layer containing polyester as a main body in a base of metal or the like, and a seamless can formed of the laminate.

SOLUTION: This laminate is obtained by laminating resin containing polyester as a main body on a base. In this case, the resin layer has following formula R at the time of melt extruding: $R = \eta_{12.2} / \eta_{1216}$ where a melt viscosity ratio (R) defined by a melt viscosity of $\eta_{12.2}$ at a shearing speed of 12.2 sec^{-1} at an extruding temperature of the polyester, and a melt viscosity of η_{1216} at a shearing speed of 1216 sec^{-1} at an extruding temperature of the polyester is in a range of 2.0 or more, and η_{1216} is in a range of 500 poise or more. After the resin layer is melt extruded, it is quenched.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

- ① [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the lamination which carried out the laminating, said resin layer sets the resin which makes polyester a subject on a base to the temperature at the time of melting extrusion, and it is the following formula (1).

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216} \text{ --- (1)}$$

the lamination which $\eta_{12.2}$ is the melt viscosity of shear rate 12.2 sec^{-1} in the extrusion temperature of polyester, and is characterized by quenching η_{1216} after the melt viscosity ratio (R) which is the melt viscosity of shear rate 1216 sec^{-1} in the extrusion temperature of polyester, and which is come out of and defined is in 2.0 or more range, and η_{1216} is in the range of 500poise or more and melting extrusion of said resin layer is carried out [and] among a formula.

[Claim 2] The lamination according to claim 1 said whose resin layer is what has 0.2 thru/or the melting tension of 1.5g in the temperature at the time of melting extrusion.

[Claim 3] A lamination given in claim 1 thru/or any of 2 they are. [said whose resin layer is what has the die swell of 1.3 thru/or 2.0 in the temperature at the time of melting extrusion]

[Claim 4] Said resin layer is following type (2) $d = M_w / M_n$. --- (2)

M_w is weight average molecular weight among a formula, and M_n is number average molecular weight. A lamination given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [which is that whose polydispersed degree (d) come out of and defined is 2.5 or more]

[Claim 5] In the lamination which consists of the resin layer which makes a metal base and polyester a subject Said resin layer (I) polyethylene terephthalate segment, (II) The polyester segment guided from the butylene glycol and the aromatic series dibasic acid, The total quantity is made into the 100 weight sections for the polyester segment guided from the butylene glycol and the aliphatic series dibasic acid. (III) It consists of the polyester thru/or the polyester constituent contained by the weight ratio of I:II:III =30-80:8-63:2-42. And this polyester thru/or a with a molecular weight [of per / 0.01 / polyester constituent 100 weight section thru/or the 1.5 weight section] of 400 or more non-sulfur system antioxidant The lamination according to claim 1 characterized by containing at least one kind.

[Claim 6] In the lamination which consists of the double layer resin layer which makes a metal base and polyester a subject The glass transition point of the surface resin layer of said double layer resin layer consists of a polyester constituent 70 degrees C or more. The substrate resin layer of said double layer resin layer (I) polyethylene terephthalate segment, (II) The polyester segment guided from the butylene glycol and the aromatic series dibasic acid, The total quantity is made into the 100 weight sections for the polyester segment guided from the butylene glycol and the aliphatic series dibasic acid. (III) It consists of the polyester thru/or the polyester constituent contained by the weight ratio of I:II:III =30-80:8-63:2-42. And this polyester thru/or a with a molecular weight [of per / 0.01 / polyester constituent 100 weight section thru/or the 1.5 weight section] of 400 or more non-sulfur system antioxidant The lamination according to claim 1 characterized by containing at least one kind.

[Claim 7] The lamination according to claim 5 or 6 which is the blend object of the polyester with which said polyester constituent makes a polyethylene terephthalate segment (I) a subject, and

the copolymerized polyester containing a polyester segment (II) and a polyester segment (III).

[Claim 8] The polyester which makes a subject the polyethylene terephthalate segment in said blend object (I) is the following formula (3). $E=100-[1-\exp\{(H_u/R) \text{ and } (1-T_m/0-1/T_m)\}]$ — (3)
Here, it is H_u : The amount 9200 (J/mol) of heat of fusions of the crystalline polyester which makes an ethylene terephthalate unit a subject

R : gas constant 8.314 (J/(mol-K))

T_m : the melting point of a blend object (K)

T_{m0} : The melting point of the crystalline polyester which makes an ethylene terephthalate unit a subject (K).

The lamination according to claim 7 which is what has the transesterification rate (E) come out of and defined in 0.5 thru/or 20% of range.

[Claim 9] The lamination according to claim 7 or 8 whose intrinsic viscosity $[\eta]$ of said blend object is 0.55 or more.

[Claim 10] claim 1 in which the resin layer which consists of a polyester constituent carries out direct extrusion and which it laminates on the metal base thru/or 9 — the lamination for canning given in any they are.

[Claim 11] claim 1 by which the resin layer which consists of a polyester constituent is a non-extended film, and heat adhesion is carried out on the metal base thru/or 9 — the lamination for canning given in any they are.

[Claim 12] The lamination for canning according to claim 10 or 11 to which the polyester constituent in said resin layer is characterized by containing at least a kind of branching chosen from the group which consists of the polybasic acid and polyhydric alcohol of three or more organic functions thru/or a bridge formation component.

[Claim 13] The lamination for canning given in claim 10 thru/or any of 12 they are. [which is characterized by the difference of the consistency of a polyester constituent and an amorphism consistency being 0.05 or less]

[Claim 14] The container which processes the lamination for canning given in any [claim 10 thru/or] of 13 they are, and is obtained and by which the inside was covered at least with the polyester constituent.

[Claim 15] claim 1 by which the resin layer which consists of a polyester constituent is the film by which biaxial stretching was carried out, and heat adhesion is carried out on the metal base thru/or 9 — the lamination for canning given in any they are.

[Claim 16] The polyester constituent layer of said lamination is following type (4) $\Delta n_{1-3} = n_m - n_t$. — (4)

n_m the refractive index of the direction of the maximum orientation of a film — it is — n_t It is related with the birefringence (Δn) which is the refractive index of the thickness direction of a film and which is come out of and defined. It is a value in the side which touches Δn_2 and a metal plate in the value in the mid-position of the film from a surface to Δn_1 and a metal plate for the value by the side of the front face of a film Δn_3 If it carries out Δn_1 Or Δn_2 At least one is 0.02 or more, and it is Δn_3 . Δn_1 Or Δn_2 Lamination for canning according to claim 15 characterized by being the following.

[Claim 17] The container which processes the lamination for canning according to claim 15 or 16, and is obtained and by which the inside was covered at least with the polyester constituent.

[Claim 18] The polyester constituent layer of a container pars basilaris ossis occipitalis is following type (4) $\Delta n_{1-3} = n_m - n_t$. — (4)

n_m the refractive index of the direction of the maximum orientation of a film — it is — n_t It is related with the birefringence (Δn) which is the refractive index of the thickness direction of a film and which is come out of and defined. It is a value in the side which touches Δn_2 and a metal plate in the value in the mid-position of the film from a surface to Δn_1 and a metal plate for the value by the side of the front face of a film Δn_3 If it carries out Δn_1 Or Δn_2 At least one is 0.02 or more, and it is Δn_3 . Δn_1 Or Δn_2 Container according to claim 17 characterized by being what is the following.

✓ [Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the seamless can formed from the lamination which consists of a base and polyester layers, such as a metal, and this lamination. In a detail, productivity is more high, and it excels in the homogeneity of covering, and adhesion, and excels in shock resistance (dent-proof nature), and after receiving the heat history in an elevated temperature especially, it is related with a seamless can at the lamination list excellent in dent-proof nature (heat-resistant dent nature).

[0002]

[Description of the Prior Art] As a side-face non-joint can (side seamless can), conventionally Metal materials, such as an aluminum plate, a tin plate, or a chromium-plated-tin-free-steel plate, are given to at least one step of spinning between a diaphragm dice and punch. It forms in the cup which consists of the pars basilaris ossis occipitalis connected without the joint to one at a drum section and this drum section without a side-face joint, subsequently to said drum section, ironing is added between cover-printing punch and a dice by request, and what carried out the thinning of the container drum section is known. Moreover, bending and lengthening in the curvature corner section of a redrawing dice, and carrying out the thinning of the side-attachment-wall section instead of ironing, is also already known (JP,56-501442,B).

[0003] Moreover, the approach of laminating a resin film beforehand for the metal material before shaping other than the approach of giving an organic coating to the can after shaping currently generally used widely as organic coating of a side-face non-joint can is learned, and using for JP,59-34580,B what laminated the polyester film guided to the metal material from a terephthalic acid and tetramethylene glycol is indicated. Moreover, on the occasion of manufacture of the redrawing can twisted for bending and lengthening, using cladding, such as a vinyl organosol, epoxy, FENORIKUSU, polyester, and an acrylic, is also known.

[0004] Using for canning what laminated the polyester film which there are many proposals, for example, was guided to the metal material by JP,59-34580,B from a terephthalic acid and tetramethylene glycol also about manufacture of polyester cladding is indicated.

[0005] Moreover, the paint film which changes from the polyethylene terephthalate with which biaxial orientation remains to a front face is indicated by JP,5-4229,A, and it is further proposed by JP,6-172556,A at it that intrinsic viscosity [η] uses 0.75 or more polyester film for a metal lamination.

[0006] Furthermore, the polyester film layer which makes a metal plate and an ethylene terephthalate unit a subject at JP,3-101930,A, It consists of a layered product with the adhesion primer layer which intervenes between a metal plate and polyester film as occasion demands. This polyester film layer The inside of a formula $R_x = IA/IB$ type, and IA [parallel to a polyester film front face] The X diffraction reinforcement by the diffraction side of about 0.34nm of spacings (a CuKalpha X diffraction angle is 24 degrees to 28 degrees), IB X diffraction reinforcement by the diffraction side of about 0.39nm of spacings (a CuKalpha X diffraction angle is 21.5 degrees to 24 degrees) parallel to a polyester film front face, The cladding for diaphragm cans characterized by for the X diffraction reinforcement come out of and defined being within

the limits of 0.1 thru/or 15, and consisting of the film layer whose anisotropy characteristic of the orientation within a field of a crystal is 30 or less is indicated. moreover, the above-mentioned cladding — extracting — redrawing shaping — carrying out — and redrawing shaping — facing — the boiler barrel side-attachment-wall section — bending — lengthening — thinning is carried out and the thinning diaphragm can which changes is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] although the advantage that the proposal accept in the above-mentioned conventional technique have [that what is necessary be just to give a resin film to the metal material before shaping] the unnecessary treatment facility of the baking furnace of a paint film or coating exhaust gas like the usual paint processing , and do not have air pollution , and it be necessary to perform paint processing to the can after shaping be give , it be the point of the knockout coat engine performance to the film production nature metallurgy group base top to a film , and room to still be improve be . Moreover, when this lamination is used for applications, such as canning, there is room to be improved in respect of the moldability to a can, many properties of a can especially shock resistance (dent-proof nature) and the shock resistance after the heat history, corrosion resistance and rollability thru/or sealing performance, etc.

[0008] That is, in a general metal-resin layered product, although extruding and carrying out the coat of the resin on a metal base is performed widely, if this knockout coat method is applicable also in the case of polyester, it is expectable that the activity accompanying film production and extension and the cost for it can be reduced.

[0009] However, especially, although heat treatment of production process top versatility is received in a metal-polyester layered product and the layered product for seamless container formation, there is an inclination the polyester of un-extending, i.e., non-orientation, carries out [an inclination] heat crystallization (generation of milkiness-lamellae) on the occasion of this heat treatment, and covering becomes weak and produces the problem that workability is spoiled. If the polyester of a layered product is maintained in the molecular orientation condition, since the big and rough crystal (spherulite) generation in the case of heat treatment will be prevented, this is a reason using the polyester film by which molecular orientation was carried out to laminatings.

[0010] Moreover, although the so-called T-die method using an extruder and a T die as an approach of extruding and laminating thermoplastics on a base material and manufacturing a layered product is learned When it is going to laminate polyester resin by the T-die method, an unstable flow inside an extruder and a die, Since the both ends where a lifting and uniform thickness were obtained, and were [the phenomenon] hard and carried out lug blurring of the so-called draw resonance phenomenon which occurs lug blurring resulting from the lack of tension after coming out of a T die, and a meandering phenomenon needed to be trimmed, there were troubles, like the yield is bad. These phenomena tend to happen, especially when the taking over rate of resin is gathered, and they make the high-speed lamination of polyester resin very difficult. Moreover, there is polyester resin, also when dropping adhesiveness-reducing by heat deterioration from a T die for a lifting and cone reason, in being excessive. The same problem is similarly produced in a film shaping phase, also when using a non-extended cast film for formation of a lamination, and when using a biaxially oriented film.

[0011] Moreover, there are some which are called dent-proof nature as practical shock resistance demanded when a lamination is applied to an actual canned product. That this falls a canned product, or canned products collide mutually, and the adhesion and the coverage of covering are kept perfect in addition also when the depression called a dent to a canned product is generated is the property of being required. That is, when covering exfoliates in a denting test or a pinhole and a crack go into covering, metal elution, leakage by pitting, etc. are produced from this part, and the problem of losing the shelf life of contents is produced.

[0012] Next, in the case of the can for canning, the effect of heat treatment in covering is unavoidable. That is, usually printing which displays contents etc. on the external surface of a can is performed, and the effect of heating for being burned produces printing ink in polyester film. Moreover, in actual canning, heating of a can may be performed for the purpose of distortion

removal stabilization of resin covering etc., and the effect on the polyester by this heating cannot be disregarded, either. Heat deterioration, i.e., molecular weight, tends to fall to crystallization and coincidence with heating, dent-proof nature falls by this, and, as for polyester, the workability in the cases, such as an adhesion fall with a metal base or a covering nature fall, and neck-in processing, winding up processing, falls.

[0013] Therefore, in preparing the resin layer which makes polyester a subject at bases, such as a metal, the purpose of this invention is to offer the seamless can which consists of the lamination which canceled the above-mentioned trouble, and was excellent in the perfection and adhesion of the homogeneity of covering, and covering, and was excellent also in a moldability or productivity, and this lamination.

[0014] Shock resistance, and embrittlement especially dent-proof nature is improved notably and according to crystallization irrespective of heat treatment after the time of especially advanced spinning or ironing, or canning or canning and the heat deterioration of resin are controlled, and other purposes of this invention are to offer the seamless container formed in the *****-polyester layered product by which the outstanding dent-proof nature is maintained, and the list from this layered product.

[0015] After the purpose of further others of this invention receives the heat history in an elevated temperature, dent-proof nature is to offer the seamless container formed in the polyester-metal layered product list improved notably from this layered product.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In the lamination which carried out the laminating, said resin layer sets the resin which makes polyester a subject on a base according to this invention to the temperature at the time of melting extrusion, and it is the following formula (1).

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216} \text{ — (1)}$$

after the melt viscosity ratio (R) whose $\eta_{12.2}$ is the melt viscosity of shear rate 12.2sec^{-1} in the extrusion temperature of polyester, whose η_{1216} is the melt viscosity of shear rate 1216sec^{-1} in the extrusion temperature of polyester and which is come out of and defined is in 2.0 or more range among a formula, and η_{1216} is in the range of 500poise or more and melting extrusion of said resin layer is carried out [and], the lamination characterized by quenching is offered. the above-mentioned lamination of this invention — setting — 1. — that said resin layer is what has 0.2 thru/or the melting tension of 1.5g in the temperature at the time of melting extrusion, and 2. — that said resin layer is what has the die swell of 1.3 thru/or 2.0 in the temperature at the time of melting extrusion, and 3. — said resin layer — following type (2)
 $d = M_w / M_n \text{ — (2)}$

M_w is weight average molecular weight among a formula, and being [it / the thing which is number average molecular weight and whose polydispersed degree (d) come out of and defined is 2.5 or more] ** of M_n is desirable.

[0017] In the lamination which consists of the resin layer which makes a metal base and polyester a subject again according to this invention Said resin layer (I) polyethylene terephthalate segment, (II) The polyester segment guided from the butylene glycol and the aromatic series dibasic acid, The total quantity is made into the 100 weight sections for the polyester segment guided from the butylene glycol and the aliphatic series dibasic acid. (III) It consists of the polyester thru/or the polyester constituent contained by the weight ratio of I:II:III=30-80:8-63:2-42. And this polyester thru/or a with a molecular weight [of per / 0.01 / polyester constituent 100 weight section thru/or the 1.5 weight section] of 400 or more non-sulfur system antioxidant The lamination characterized by containing at least one kind is offered.

[0018] In the lamination which consists of the double layer resin layer which makes a metal base and polyester a subject further according to this invention The glass transition point of the surface resin layer of said double layer resin layer consists of a polyester constituent 70 degrees C or more. The substrate resin layer of said double layer resin layer (I) polyethylene terephthalate segment, (II) The polyester segment guided from the butylene glycol and the aromatic series dibasic acid, The total quantity is made into the 100 weight sections for the polyester segment guided from the butylene glycol and the aliphatic series dibasic acid. (III) It consists of the polyester thru/or the polyester constituent contained by the weight ratio of I:II:III

=30-80:8-63:2-42. And this polyester thru/or a with a molecular weight [of per / 0.01 / polyester constituent 100 weight section thru/or the 1.5 weight section] of 400 or more non-sulfur system antioxidant The lamination characterized by containing at least one kind is offered. [0019] The polyester with which it is desirable that it is the blend object of the polyester with which said polyester constituent makes a polyethylene terephthalate segment (I) a subject, and the copolymerized polyester containing a polyester segment (II) and a polyester segment (III) with polyester, and it makes a subject the polyethylene terephthalate segment in said blend object (I) in this case is the following formula (3). $E=100-[1-\exp\{(Hu/R) \text{ and } (1-Tm0-1/Tm)\}] - (3)$

Here, it is Hu. : The amount 9200 (J/mol) of heat of fusions of the crystalline polyester which makes an ethylene terephthalate unit a subject

R : gas constant 8.314 (J/(mol-K))

Tm : the melting point of a blend object (K)

Tm0: The melting point of the crystalline polyester which makes an ethylene terephthalate unit a subject (K).

Especially the thing that has the transesterification rate (E) come out of and defined in 0.5 thru/or 20% of range is desirable. Moreover, it is desirable that [eta] of a blend object is especially 0.55 or more.

[0020] According to this invention, said lamination is processed, it is obtained and the container by which the inside was covered at least with the polyester constituent is offered.

[0021]

[Embodiment of the Invention]

Although polyester is laminated in bases, such as a metal, by it once fabricating [directly or] melting extrusion and this on a film through a dice in [operation] this invention When the melt viscosity ratio (R) of said formula (1) is 2.0 or more and the melt viscosity eta 1216 of shear rate 1216sec⁻¹ chooses polyester 500poise or more as this polyester A draw resonance phenomenon is controlled, and it is uniform thickness, and it can have a high yield, moreover can say that the lamination which does not have a covering defect and was moreover excellent in adhesion with a base is 100 or more m/min, and can stabilize and manufacture at high speed.

[0022] In this invention, inside an extruder or a dice, melting extrusion of polyester is performed by the high shear rate, and the above-mentioned shear rate is used for making melt viscosity (eta 1216) of shear rate 1216sec⁻¹ into a problem as this one reference value of a high shear rate. moreover, the melt viscosity ratio (R) of said formula (1) — high — the melt viscosity of shear rate 1216sec⁻¹ — low — although it is a ratio with the melt viscosity of shear rate 12.2sec⁻¹ and the 100 times as many range as this is taken as range of a shear rate, this ratio shows the non-Newtonian nature of a polyester melting fluid. That is, in the case of a Newtonian nature fluid, a melt viscosity ratio (R) is 1.0, but this melt viscosity ratio (R) comes to take a big value compared with 1 as the gap from a Newtonian fluid becomes large.

[0023] Although it was generally effective to have had the stable fluidity and to have used resin with large melting tension in order to control a draw resonance phenomenon, with polyester, it extruded in the usual extruder, the very thing became impossible from increase of melting tension being accompanied by the remarkable rise of viscosity in many cases, and high-speed extrusion was impossible. When extrusion temperature is raised and extrusion is made possible, from adhesiveness-reducing, tension reduction, etc. of resin, dropping of the melting resin from an above-mentioned draw resonance phenomenon or an above-mentioned die cannot be caused, and a high-speed lamination cannot be performed.

[0024] On the other hand, in this invention, after being released from a dice, a shear does not start, but while polyester melt is maintained by hypoviscosity and the extrusion of it becomes possible by low loading in the interior of the large extruder of a shear rate in relation to the melt viscosity property mentioned above, since a viscosity rise is carried out and melting tension also increases, dripping and the draw resonance phenomenon of resin are controlled. Moreover, the inside of passage, and inside a dice, since polyester melt has a non-Newtonian flow property, it is hard to produce an unstable flow and generating of a draw resonance phenomenon is controlled also at this point.

[0025] Conventionally, it generates lug blurring as it is shown in the example of a comparison mentioned later, when the melt viscosity ratio (R) of the polyester currently used for manufacture of a metal-polyester layered product takes 1 or the value before and behind that and laminates such polyester on a base on an extrusion coat. Since lug blurring becomes so intense that it becomes a high speed, it cannot perform high-speed extrusion.

[0026] On the other hand, it becomes laminable at the high speed of 100 or more m/min, controlling generating of lug blurring or dropping completely as shown in the example later mentioned by setting a melt viscosity ratio (R) and η_{1216} as the above-mentioned range according to this invention. It is the graph with which drawing 1 of an accompanying drawing set the axis of abscissa as an axis of ordinate and η_{1216} for the melt viscosity ratio (R) about various polyester, and plotted relation with draw resonance, and when preventing draw resonance, it is understood that it is important to have the melt viscosity property specified by this invention.

[0027] In the polyester used for this invention, the melt viscosity (η_{1216}) in shear rate 1216sec^{-1} needs to be 500poise or more, less than [this], produces dropping of the melting resin from a dice, and cannot be produced. Moreover, although it depends for the upper limit on the engine performance of an extruder, in order to make too much load of an extruder mitigate generally and to prevent generating of melt fracture, it is desirable [the above η_{1216}] that it is 4000poise or less. On the other hand, a melt viscosity ratio (R) needs to be 2.0 or more.

[0028] As for said resin layer, in the temperature at the time of melting extrusion, it is desirable that it is what has 0.2 thru/or the melting tension of 1.5g again, and when melting tension is lower than the above-mentioned range, there is an inclination which draw resonance (lug blurring) generates, and when melting tension is higher than the above-mentioned range, on the other hand, it has the inclination to generate a film piece under a high speed. When a die swell is smaller than the above-mentioned range, there is an inclination which draw resonance (lug blurring) generates, and although it is still more desirable in the temperature at the time of melting extrusion that it is what has the die swell of 1.3 thru/or 2.0 as for said resin layer and it is related also to melting tension, when a die swell is larger than the above-mentioned range, on the other hand, there is an inclination to generate a film piece under a high speed.

[0029] Said resin layer is following type (2) $d=M_w/M_n$ again. — (2)

M_w is weight average molecular weight among a formula, as for M_n , it is desirable that it is the thing which is number average molecular weight and whose polydispersed degree (d) come out of and defined is 2.5 or more, and if polydispersed degree (d) is within the limits of the above, the stable extrusion nature will be secured.

[0030] According to this invention, since the draw resonance phenomenon at the time of film production or a lamination is canceled, there is an advantage of the film width which can be used being wide, and the membranous yield being good, and excelling in the productivity at the time of film production or a lamination. Moreover, since the neck in at the time of extrusion is small, while membranous trimming width of face is small, the film width which can be ended and used is wide and the yield becomes good, it becomes what was excellent also in membranous smoothness. For this reason, according to this invention, the polyester enveloping layer excellent in the homogeneity of covering and the perfection of covering is formed. The polyester enveloping layer of the lamination by this invention is excellent in adhesion with bases, such as a metal, and excellent also in the moldability to a container etc.

[0031] Although it is important to carry out melting extrusion of the specific polyester thru/or the specific polyester constituent of a melt viscosity property at this invention as above-mentioned, it is important for it and coincidence to quench an extrusion object. That is, by quenching resin after extrusion, generation of a big and rough crystal is controlled and the outstanding moldability is held on the occasion of biaxial-stretching processing of shaping to the container of a lamination, and a film.

[0032] The difference of the consistency of the polyester enveloping layer of a lamination and an amorphism consistency by the extrusion of this invention has the description or less of 0.05. It is the consistency by which the relational expression of the above-mentioned consistency is measured here, and ρ is measured with the density gradient tube method of a polyester

enveloping layer among following type rho-rho a ≤ 0.05 type, and is rhoa. It is the consistency of the amorphism sample which held the above-mentioned polyester enveloping layer for 3 minutes at temperature higher 30 degrees C than the melting point, and was subsequently quenched and created in liquid nitrogen. It is come out and expressed.

[0033] In the lamination of this invention, since the consistency of a polyester enveloping layer is controlled by the above-mentioned range, the structure is accepted to be that whose workability over a diaphragm or diaphragm-cover printing whose adhesion over bases, such as near and a metal, improves to non-**, and is improving.

[0034] ** which gives the lamination of this invention to draw forming or the boiler barrel fabrication extract and according to - cover-printing shaping, adhesion, or welding, and the container which has the outstanding workability, shock resistance (dent-proof nature), corrosion resistance, and thermal resistance are obtained. That is, it excels in shock resistance by carrying out uniaxial orientation of the polyester layer of the side-attachment-wall section (drum section) of draw forming or the seamless container extract and according to - cover-printing fabrication to container shaft orientations, and having the outstanding orientation crystallinity, and excels in the barrier nature to a corrosion component.

[0035] In this invention, as polyester by which a laminating is carried out to a metal base (I) the polyester segment guided from the polyester segment and butylene glycol (III) which were guided from the polyethylene terephthalate segment, the (II) butylene glycol, and the aromatic series dibasic acid, and the aliphatic series dibasic acid It is desirable to use the polyester thru/or the polyester constituent contained by the weight ratio of I:II:III =30-80:8-63:2-42 by making the total quantity into the 100 weight sections. The workability excellent in the layered product, shock resistance (dent-proof nature), corrosion resistance, and thermal resistance can be given. These properties extract a metal base-polyester layered product, and are - redrawing processing or a property very important when it extracts, - ironing etc. is given and a seamless can is manufactured.

[0036] In the polyester used for this invention the above-mentioned ethylene terephthalate segment (I) It is the component which gives a mechanical strength, rigidity, and thermal resistance to covering formed. While making a crystallization rate quick and generating a fine crystal on the other hand at the same time it reduces a polyester segment (II) and (III) the glass transition temperature of polyester covering formed It is the component which raises the workability of a polyester enveloping layer and raises the dent-proof nature at the time of applying to the application of a can further, and shock-proof improvement is obtained, without reducing thermal resistance by using combining these.

[0037] That is, the metal exposure after a denting test can be remarkably controlled by including a polyester segment (II) and a polyester segment (III) in coincidence.

[0038] The polyester thru/or the polyester constituent of this invention It is also important to have the presentation of a weight ratio mentioned above. When there are more amounts of a polyester segment (I) than 80 weight sections There is an inclination to fall as compared with the case where the shock resistance of a polyester constituent is within the limits of this invention. On the other hand, when there are few amounts of polyester (I) than 30 weight sections There is an inclination to fall as compared with the case where the thermal resistance of a polyester constituent is in above-mentioned within the limits of this invention, there is a problem on shaping with which a film adheres to a tool further, and neither is desirable.

[0039] Moreover, the time with more amounts of the polyester segment (II) guided from the butylene glycol and the aromatic series dibasic acid than 63 weight sections, When there are more amounts of the polyester segment (III) guided from the butylene glycol and the aliphatic series dibasic acid than 42 weight sections There is an inclination to fall as compared with the case where shock resistance is this invention, and when it is made especially a seamless can, the metal exposure (ERV) at the time of being shocked becomes large. moreover, the time with few amounts of a polyester segment (II) than 8 weight sections, and when there are few amounts of a polyester segment (III) than 2 weight sections When there is an inclination to fall as compared with the case where shock-proof ability is this invention too and it is made especially a seamless can, the metal exposure (ERV) at the time of being shocked becomes large, and

there is the optimal range in the amount which polyester segment (II) Reaches about shock resistance (III).

[0040] In this invention, it is a heat-resistant point that it is the blend object of the polyester with which a polyester constituent makes (I) ethylene terephthalate segment a subject, and the copolymerized polyester containing a polyester segment (II) and a polyester segment (III), and it is especially desirable. For example, although there is an inclination for the melting point to fall when these 3 person exists in copolymerized polyester even if it is the same component ratio, the thermal resistance of covering improves by using in the form of the above-mentioned blend.

[0041] It is desirable that it is in the range whose transesterification rate shown in the component in the above-mentioned blend object (I), i.e., said formula of ethylene terephthalate system crystallinity polyester, (3) is 0.5 - 20% in this invention.

[0042] Said formula (3) which asks for a transesterification rate is called for based on fixed relation between extent of the ester exchange reaction in a blend object and melting point lowering of an ethylene terephthalate subject's crystalline polyester (I) being based on the formula of Flory generally known. That is, when melting point lowering of polyester (I) has not arisen at all, the value of $1 - T_m0 - 1/T_m$ of formula (3) left part is set to 0, and transesterification rate E becomes zero %. If extent of melting point lowering becomes large, as for the value of $1 - T_m0 - 1/T_m$, the absolute value will become large by negative, and transesterification rate E will become a big value.

[0043] In the suitable mode of this invention, it is important about the corrosion resistance after an impact that it is in the range whose above-mentioned transesterification rates are 0.5 thru/or 20%. That is, when a transesterification rate is less than 0.5%, the blend of both components is inadequate and the film of the physical properties which should be satisfied cannot be obtained. On the other hand, if a transesterification rate exceeds 20%, it will have a bad influence on the film production nature of resin, the workability of a lamination, the thermal resistance of covering, and many physical properties of a shaping container. That is, there is an inclination for the neck in of ** to become large at the time of film production, and for the film width of resin to become small to T-die width of face at the time of the melting extrusion of polyester if a transesterification rate is too high. Moreover, there is an inclination for not only the whole film width but the width of face of the flat thickness which can be used as a product to decrease, with increase of the neck in. Moreover, also in the condition of having laminated with the metal, if a transesterification rate is too high, it will have bad effect on the workability of a lamination. Furthermore, dent-proof nature, i.e., the corrosion resistance after an impact, falls remarkably also in the state of a container. This reason is considered as follows. the polyester (II) component which the blend object has the two phase structure of sea-island structure, and was guided in this application from a polyethylene terephthalate subject's polyester (I) component, butylene glycol, aromatic series acid, or aliphatic series acid — and (III) It is equivalent to a component. (I) — a component — thermal resistance — contributing — the (II) component — and (III) A component reduces the glass transition temperature of a coat and improves the shock resistance after heat treatment by making a crystallization rate quick. if a transesterification rate exceeds 20%, at the same time the thermal resistance of the (I) component will be spoiled — the (II) component — and (III) Since the effectiveness which makes quick the fall effectiveness and the crystallization rate of glass transition temperature of a component is spoiled, it is thought that shock resistance falls. On the other hand, in the enveloping layer of the blend object which has a transesterification rate in above-mentioned within the limits, heat crystallization is controlled, the film crack at the time of an impact is prevented, and the outstanding corrosion resistance is maintained.

[0044] In this invention, after it is desirable to make the above-mentioned polyester thru/or a with a molecular weight [per polyester constituent 100 weight section] of 400 or more non-sulfur system antioxidant contain in the range of 0.01 thru/or the 1.5 weight section and this receives heat treatment in an elevated temperature, dent-proof nature can be raised remarkably.

[0045] That is, with the seamless can which carries out draw forming of the metal-polyester layered product, and changes, distortion remains to the polyester enveloping layer, and it is

desirable to remove this distortion by heat treatment in an elevated temperature in respect of the endurance of a can, or hot water resistance. Although the specific polyester thru/or the specific polyester constituent used by this invention is what was excellent in dent-proof nature in itself, when it receives heat treatment for 3 minutes, for example at 240 degrees C, the current value after a denting test (scale of metal exposure) reaches the big value of about tenmA, and this cause is for a remarkable pyrolysis to arise in polyester.

[0046] Although it is common to blend an antioxidant for pyrolysis prevention of resin, in having blended the most general 2,6-di-t-butyl-p-cresol (BHT) as an antioxidant, for example, the pyrolysis prevention at the time of heat treatment is not attained, either, but the current value after a denting test is also still high level. This has the small molecular weight of BHT, and on the melting extrusion conditions of the polyester which serves as an elevated temperature comparatively, the many volatilize and it originates in antioxidizing effectiveness sufficient at the time of heat treatment not being acquired.

[0047] On the other hand, if a with a molecular weight of 400 or more non-sulfur system antioxidant is chosen and this is blended with said polyester thru/or a polyester constituent, while the decomposition at the time of heat treatment will be prevented completely, the metal exposure after a denting test can be reduced remarkably. In addition, the antioxidant to be used is limited with the non-sulfur system for coloring and a nasty smell being emanated in the added polyester constituent in the antioxidant of a sulfur system.

[0048] If it is also important to use the above-mentioned antioxidant in this invention in the amount to which 0.01 thru/or the 1.5 weight section were limited and it is less than the above-mentioned range, predetermined effectiveness will not be acquired, and when it exceeds the above-mentioned range on the other hand, there is an inclination to produce gelation of polyester, for the smooth nature of covering to be lost, and for shaping to a seamless can to become difficult.

[0049] In the layered product and seamless container of this invention, the above-mentioned polyester segment (I), (II) and (III) the antioxidant combination polyester to contain thru/or a polyester constituent should be prepared in the can inside side from which corrosion resistance poses a problem at least, and this may be prepared by the monolayer or may be prepared by the multilayer. In the case of the latter, it is desirable from synthetic standpoints, such as workability, corrosion resistance, shock resistance, and flavor holdout, to prepare an antioxidant combination polyester layer as a substrate resin layer, and to prepare the polyester which makes a subject an ethylene terephthalate unit with a glass transition temperature of 70 degrees C or more as a surface resin layer on this substrate resin layer. The polyester of ethylene terephthalate / isophthalate unit, or an ethylene terephthalate / naphthalate unit is mentioned as an example of this polyester.

[0050] In this invention, even if the layer which makes polyester a subject is prepared by the extrusion coat on the metal base, heat adhesion of it may be carried out on the metal base in the form of a biaxially oriented film. In the case of the former, it can laminate directly, without producing and carrying out biaxial stretching of the polyester, and can fully be processed into a seamless can also in this case, and there is an advantage that many properties mentioned above also in this can are acquired. For this reason, according to the former mode, many processes are skipped, productivity is raised, an installation cost is reduced, and the advantage that the seamless can of high performance can be offered cheaply is brought about. Moreover, in the case of the latter, there is few extent of the pyrolysis in the film production process and lamination process of a film, and there is an advantage that the improvement effectiveness of shock resistance or corrosion resistance by the 2 shaft molecular orientation of polyester is enjoyable, in the can bottom section.

[0051] The polyester layer used for [polyester] this invention is the polyester thru/or the polyester constituent which has the melt viscosity ratio (R) defined by said formula (1) in 2.0 or more range, and has η_{1216} [500poise or more] in the range which is 500 thru/or especially 4000poise. In this specification, polyester is used in the semantics not only containing gay polyester but copolymerized polyester. Moreover, as for this polyester resin layer, in the temperature at the time of melting extrusion, it is desirable that the polydispersed degree (d)

which has the die swell of 0.2 thru/or the melting tension of 1.5g and 1.3 thru/or 2.0, and is defined by said formula (2) is 2.5 or more.

[0052] As for the above-mentioned polyester thru/or a polyester constituent, it is desirable to have 0.55 or more intrinsic viscosity $[\eta]$ from the point of the physical properties of an enveloping layer and a melting extrusion property, and it is desirable 160 thru/or to have [the point of thermal resistance, workability, and a melting extrusion property to] 270 degrees C of at least one fusion peak especially in 200 thru/or the range of 250 degrees C.

[0053] As an acid component to which polyester is guided, a terephthalic acid, isophthalic acid, An orthochromatic FUTARU acid, a P-beta-oxyethoxy benzoic acid, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid, Dibasicity aromatic series dicarboxylic acid, such as JIFENOKISHI ethane -4, 4'-dicarboxylic acid, and 5-sodium sulfoisophtharate, Alicycle group dicarboxylic acid, such as a hexahydro terephthalic acid and cyclohexanediacetate, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, a sebacic acid, and dimer acid, trimellitic acid, Pyromellitic acid, a hemi merit acid, 1, 1 and 2, 2-ethane tetracarboxylic acid, 1, 1, 2-ethane tricarboxylic acid, 1 and 3, 5-pentane tricarboxylic acid, 1, 2 and 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic acid, biphenyl - Polybasic acid, such as 3, 4, 3', and 4'-tetracarboxylic acid, etc. is mentioned. Of course, even when these are independent, even two or more sorts of combination is used.

[0054] As an alcoholic component to which polyester is guided, polyhydric alcohol, such as diols, such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, and cyclohexane dimethanol, and pentaerythritol, glycerol, trimethylol propane, 1 and 2, 6-hexane triol, a sorbitol, 1, 1 and 4, 4-tetrakis (hydroxymethyl) cyclohexane, etc. is mentioned. Of course, even when these are independent, even two or more sorts of combination is used.

[0055] As a suitable example of the polyester which has the above-mentioned melt viscosity property, the polyfunctional component of three or more organic functions is introduced into a polyester principal chain. Branched chain or a bridge formation chain is formed. As the example (a) The dibasic acid which makes a subject aromatic series dicarboxylic acid, such as terephthalic acid, (b) — the diol which makes ethylene glycol and/or a butylene glycol a subject, and (c) — the polyester thru/or the polyester constituent guided from at least one sort of branching thru/or the bridge formation component chosen from the group which consists of the polybasic acid and polyhydric alcohol of three or more organic functions is mentioned. What was illustrated before is used as the polybasic acid and polyhydric alcohol of three or more organic functions.

[0056] the polyfunctional component of the polybasic acid of three or more organic functions, and a polyhydric-alcohol bisphenol — per [0.05] polyester thru/or whole polyester thru/or 3.0-mol % — desirable — 0.1 thru/or 3.0-mol % — there is an inclination it to become difficult to acquire the melt viscosity property mentioned above if containing is desirable and it is lower than the above-mentioned content, and if [than the above-mentioned content] more, a melting extrusion property, such as gel generating of polyester, will fall, or there is an inclination for the mechanical property of an enveloping layer to deteriorate.

[0057] The polyester thru/or the polyester constituent suitably used by this invention contains the polyester segment guided from the polyester segment and butylene glycol (III) which were guided from (I) polyethylene terephthalate segment, the (II) butylene glycol, and the aromatic series dibasic acid, and the aliphatic series dibasic acid by the weight ratio of I:II:III =30-80:8-63:2-42 by making the total quantity into the 100 weight sections.

[0058] In this specification, a segment is a smallest unit in the macromolecule chain used in case the semantics usually used, i.e., the property of a chain macromolecule, is expressed statistically. Although it just already pointed that each polyester segment mentioned above is what shows the property of a proper, respectively, especially the existence condition is not asked that each of these polyester segments should just be statistically contained in polyester thru/or a polyester constituent by the above-mentioned presentation ratio. For example, the blend object between polyester is sufficient, and copolymerized polyester is sufficient.

[0059] However, in this invention, although this example is explained to a detail below since it is desirable that it is the blend object of the polyester (A) which makes (I) ethylene terephthalate

segment a subject, and the copolymerized polyester (B) containing a polyester segment (II) and a polyester segment (III), this invention is not limited in this case.

[0060] Most ester repeating units and the crystalline polyester with which an ethylene terephthalate unit occupies more than 80 mol % are suitable for the ethylene terephthalate system crystallinity polyester (A) used as one component by this invention. Although gay polyethylene terephthalate is suitable in respect of thermal resistance, the copolymerized polyester containing the small quantity of ester units other than an ethylene terephthalate unit can also be used.

[0061] As acid components other than a terephthalic acid, isophthalic acid, an orthochromatic phthalic acid, A P-beta-oxyethoxy benzoic acid, naphthalene 2, 6-dicarboxylic acid, JIFENOKISHI ethane -4, 4'-dicarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, A hexahydro terephthalic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dimer acid, Trimellitic acid, pyromellitic acid, a hemi merit acid, 1, 1, 2 and 2, - ethane tetracarboxylic acid, 1, 1, 2-ethane tricarboxylic acid, 1 and 3, 5-pentane tricarboxylic acid, 1, 2 and 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic acid, and biphenyl - At least one sort of the polybasic acid chosen from the group which consists of 3, 4, 3', and 4'-tetracarboxylic acid is suitable. Isophthalic acid or naphthalene 2, and the polyester containing 6-dicarboxylic acid are excellent in contents-proof physical properties, the flavor holdout of contents, etc. as a copolymerization component.

[0062] It is suitable for a diol component to make ethylene glycol into a subject, and it is desirable that pentaerythritol is included especially in respect of high-speed film production nature. Furthermore, one sort, such as the other diol component, for example, propylene glycol, 1,4-butanediol, a diethylene glycol, 1, 6-hexylene glycol, dipentaerythritol, cyclohexane dimethanol, and an ethyleneoxide addition product of bisphenol A, or two sorts or more may be contained in the range which does not spoil the essence of this invention.

[0063] The ethylene terephthalate system crystallinity polyester (A) to be used should have the molecular weight of the film formation range, and the intrinsic viscosity $[\eta]$ measured using a phenol / tetrachloroethane mixed solvent as a solvent is [polyester] good to be in the range of 0.5 thru/or 1.5. Moreover, it is good for the melting point (T_m) of this polyester (A) to be in 200 thru/or the range of 280 degrees C, and for a glass transition point (T_g) to be in 20 thru/or the range of 90 degrees C.

[0064] The copolymerized polyester (B) used as a component of another side by this invention is copolymerized polyester which includes the ester unit guided from the ester unit and butylene glycol (III) which were guided from the (II) butylene glycol and the aromatic series dibasic acid, and the aliphatic series dibasic acid by said quantitative ratio.

[0065] As an aromatic series dibasic acid which constitutes an ester unit (II), although a terephthalic acid, isophthalic acid, an orthochromatic phthalic acid, a P-beta-oxyethoxy benzoic acid, naphthalene 2, 6-dicarboxylic acid, JIFENOKISHI ethane -4, 4'-dicarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, etc. are mentioned, a terephthalic acid is suitable.

[0066] As an aliphatic series dibasic-acid component which constitutes an ester unit (III), although a succinic acid, an azelaic acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, tetradecanedioic acid, dimer acid, etc. can be raised, an aliphatic series dibasic acid long-chain from the effectiveness of falling T_g being large is desirable, and an adipic acid is desirable especially from the standpoint of industrial production. Although consisting only of a dibasic acid is suitable for the acid component which constitutes an ester unit (II) or an ester unit (III), it may contain the polybasic acid more than a dibasic acid in the range which does not spoil the essence of this invention.

[0067] Although consisting only of a butylene glycol is suitable for a diol component, it may contain one sort, such as ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, 1, 6-hexylene glycol, cyclohexane dimethanol, and an ethyleneoxide addition product of bisphenol A, or two sorts or more as diol components other than a butylene glycol within limits which do not spoil the essence of this invention.

[0068] This copolymerized polyester (B) is an aromatic series ester unit (II). If it is also important to include an aliphatic series ester unit (III) by said quantitative ratio, it is inadequate when there are few contents of an aliphatic series ester unit than the above-mentioned range, and it

exceeds the above-mentioned range on the other hand, shock resistance will fall too and the thermal resistance of covering, workability, the barrier nature to a corrosion component, etc. will come to fall further. [of a shock-proof (dent-proof nature) improvement]

[0069] The intrinsic viscosity $[\eta]$ whose copolymerized polyester (B) of this should have the molecular weight of the film formation range, and measured it, using a phenol / tetrachloroethane mixed solvent as a solvent is good to be in the range of 0.5 thru/or 2.0. Moreover, it is good for the melting point (T_m) of copolymerized polyester (B) to be in 120 thru/or the range of 230 degrees C, and for a glass transition point (T_g) to be in -30 thru/or the range of 30 degrees C.

[0070] In this invention, it is blended and used so that it may become the quantitative ratio which mentioned above ethylene terephthalate system polyester (A) and the above-mentioned specific copolymerized polyester (B). Dry blending may perform mixing or a melt blend may perform.

[0071] The polyester constituent used by this invention shows ** given to differential thermal analysis, the melting point (T_{m1}) peculiar to ethylene terephthalate system polyester (A), and the melting point (T_{m2}) peculiar to copolymerized polyester (B) in relation to being the blend of ethylene terephthalate system polyester (A) and copolymerized polyester (B). Of course, it depends for the height of each peak on the compounding ratio of both components. Even if this fact is the constituent of homogeneity, it shows that ethylene terephthalate system polyester (A) and copolymerized polyester (B) exist mainly as a mutually-independent phase.

[0072] However, an ester exchange reaction advances according to the conditions of the blend which mentions this polyester constituent later, and ethylene terephthalate system polyester (A) produces melting point lowering. It is desirable that the transesterification rate defined by said formula (3) with the melting point (T_m) of the ethylene terephthalate system polyester in a blend object and the melting point (T_{m0}) of the ethylene terephthalate system polyester before a blend is in 0.5 thru/or 20% of range.

[0073] In the blend object of the crystalline polyester resin (A) which makes ethylene terephthalate a subject, and specific copolymerized polyester resin (B) As an approach of controlling to the transesterification rate of the range mentioned above At the last process of an extruder, a resin chip is blended beforehand. Resin temperature, The approach of kneading controlling reaction time, humidity, etc. and controlling a transesterification rate, Although there is the approach of extruding a direct raw material chip, and putting in in a plane, extruding, and controlling resin temperature in a plane and the residence time etc. and which approach may be used, the temperature at the time of kneading and time amount are very important parameters in an ester exchange reaction. Although an ester exchange reaction will tend to progress if temperature is high, although 240 degrees C - 280 degrees C are common as temperature at the time of kneading of polyester resin, a pyrolysis starts conversely and molecular weight falls as a result. Moreover, a transesterification rate rises, so that mixing time is long.

[0074] After mixing thru/or kneading actuation perform dry blending using a blender, a Henschel mixer, etc., melting kneading can be performed using the extrusion mold melting kneading equipment of various kneaders or one shaft thru/or two shafts, or the kneading equipment for catapults.

[0075] (Antioxidant) The antioxidant used for this invention Although it is a with a molecular weight of 400 or more antioxidant and is not limited to this A giant-molecule phenolic antioxidant (molecular weight 1177.7), for example, tetrakis [methylene-3 (3', 5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate methane, 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-buthylphenyl) butane (molecular weight 544.8), 1, 3, and 5-trimethyl - 2, 4, and 6-tris (3, 5-G t-butyl-4'-hydroxybenzyl) benzene (molecular weight 775.2) — Bis[3 and 3'-screw-(4'- hydroxy-3'-t-buthylphenyl) butyric acid] glycol ester (molecular weight 794.4), 1, 3, 5-tris (3'5' - G t-butyl -4'-hydroxybenzyl)-s-triazine 2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) trione (molecular weight 783.0), A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (molecular weight 586.8), 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (molecular weight 638.9) etc. can be used. Tetrakis [methylene-3 (3', 5' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate methane is suitable also in especially inside.

[0076] As other examples of a with a molecular weight of 400 or more antioxidant, tocopherols, such as a tocopherol system antioxidant, for example, alpha-mold, beta-mold, gamma-mold, and

delta-mold, can be mentioned. Especially the alpha-tocopherol is suitable.

[0077] These antioxidants are used in the amount of per [0.01] said polyester thru/or polyester constituent 100 weight section thru/or the 1.5 weight section.

[0078] Of course, pigments, such as anti blocking agents, such as the well-known compounding agent for resin, for example, amorphous silica etc., and a titanium dioxide (titanium white), various antistatic agents, lubricant, etc. can be blended with this polyester constituent according to a well-known formula in itself.

[0079] In [base, such as metal,] this invention, a metal plate, a metallic foil and paper, other plastic film, or a sheet is mentioned as a base which should laminate a polyester layer. Also among these, a metal plate is desirable and light metal plates, such as various surface treated steel sheets and aluminum, are used as a metal plate.

[0080] As a surface treated steel sheet, a steel plate can be after [annealing]-secondary-cold-rolled a cold press total, and a kind of surface treatment, such as galvanization, tinning, nickel plating, electrolysis chromate treatment, and chromate treatment, or the thing performed two or more sorts can be used. An example of a suitable surface treated steel sheet is an electrolysis chromate treatment steel plate, and is especially 10 thru/or 200 mg/m². It has the chromic-acid ghost layer of a chromium metal layer, 1, or 50 mg/m² (chromium metal conversion), and this thing is excellent in the combination of paint film adhesion and corrosion resistance. Other examples of a surface treated steel sheet are 0.5 thru/or 11.2 g/m². It is the hard tin plate which has the amount of tinning. For this tin plate, the amount of chromium is 1 thru/or 30 mg/m² by chromium metal conversion. It is desirable to perform chromate treatment or chromic-acid-phosphating which becomes.

[0081] Furthermore, as other examples, the aluminium coating steel plate which performed aluminum plating, an aluminum pressure welding, etc. is used.

[0082] As a light metal plate, the aluminium alloy plate other than the so-called aluminum plate is used. As for the aluminium alloy plate excellent in the point of corrosion resistance and workability, the remainder has the presentation of aluminum Mn:0.2 thru/or 1.5 % of the weight, Mg:0.8 thru/or 5 % of the weight, Zn:0.25 thru/or 0.3 % of the weight, and Cu:0.15 thru/or 0.25% of the weight. Also for these light metal plates, the amount of chromium is 20 thru/or 300 mg/m² by chromium metal conversion. It is desirable to perform chromate treatment, or the chromic acid/phosphating which becomes.

[0083] having 0.100 thru/or the thickness of 0.500mm generally, although the blank thickness of a metal plate, i.e., the thickness of the can bottom section, (tB) is different with the application or size of a metaled class and a container — good — among these — also coming out — in the case of a surface treated steel sheet, it is good to have 0.15 thru/or the thickness of 0.40mm in the case of 0.10 thru/or the thickness of 0.30mm, and a light metal plate.

[0084] What is in the range whose thickness is 0.005 thru/or 0.120mm among a surface-treated-steel foil or a light metal foil as a metallic foil is used. This metallic foil is useful although the so-called cup container is manufactured.

[0085] In drawing 2 which shows an example of the cross-section structure of the layered product of [its lamination and manufacture approach] this invention, this layered product 1 consists of the metal base 2 and the polyester constituent layer 3 located in an inside side at least. Although the outside coat 4 is formed in the metal base 2, this outside coat 4 may be the same as that of the polyester constituent layer 3, and may be the usual tin paint and resin (polyester) film covering.

[0086] In drawing 3 which shows other examples of the cross-section structure of a layered product, it is the same as that of the case of drawing 2 except having formed the layer 5 of the primer for adhesion between the polyester constituent layer 3 and the metal base 2.

[0087] In drawing 4 which shows other examples of the cross-section structure of a layered product, it is the same as that of the case of drawing 2 except having used the polyester constituent layer 3 as the substrate resin layer, and having formed the surface resin layer 6 of ethylene terephthalate system polyester on this polyester constituent layer 3.

[0088] The polyester-metal lamination used for this invention can be manufactured by extruding and carrying out the coat of said polyester constituent, and carrying out heat adhesion on a

metal base, in the state of melting. Moreover, it can manufacture also by making a metal base carry out heat adhesion of the polyester film produced beforehand as an exception method.

[0089] In this invention, the polyester layer used for heat adhesion of an extrusion coat and a film may be a monolayer, or may be the thing of a multilayer laminated structure. In a multilayer case, it is good to consist of the blend object which the substrate resin layer mentioned above, and to consist of the copolymerized polyester which consists of an ethylene terephthalate unit beyond 80 mol % which the surface resin layer mentioned above. As for a surface resin layer, it is desirable to have a glass transition point (T_g) 70 degrees C or more.

[0090] It is good 2 thru/or for 100 micrometers especially of thickness of the polyester layer used for this invention to be in 5 thru/or the range of 50 micrometers in respect of a metal protective effect and workability as a whole. In a multilayer case, a blended material layer and an ethylene terephthalate system polyester layer are good to have the thickness ratio of 96:4 thru/or 4:96.

[0091] In drawing 5 for explaining the manufacture approach by the extrusion coat method of a polyester-metal lamination, as occasion demands, preheating of the metal plate 11 is carried out with heating apparatus 12, and it is supplied to nip location 13a between the lamination roll 13 of a pair, and 13. On the other hand, a polyester constituent is extruded in the form of thin films 15 and 15 through the die heads 14 and 14 of the extruder arranged at the both sides of a metal plate, is supplied between the lamination roll 13 and a metal plate 11, and is stuck to a metal plate 11 by pressure with the lamination roll 13. The lamination roll 13 is held at fixed temperature, and it cools from both sides and it obtains a layered product 16 while sticking by pressure the thin film 15 which changes from a polyester constituent to a metal plate 11 and carrying out heat adhesion of both. Quenching is performed, in order to lead the layered product 16 formed to the tank 18 grade for cooling further generally and to prevent heat crystallization.

[0092] By this extrusion coat method, sufficient workability over the spinning which subsequently performs the layer of polyester thru/or a polyester constituent since the difference with level with low crystallinity and an amorphism consistency is controlled by 0.05 or less is guaranteed by quenching by selection, roll, and cooling pool of a resin presentation. Of course, quenching actuation is not limited to the above-mentioned example, can spray cooling water on the lamination formed, and can also quench a lamination.

[0093] Heat adhesion of the polyester constituent to a metal base is performed by the heating value which a melting polyester layer has, and the heating value which a metal plate has. whenever [stoving temperature / of a metal plate] — (T_1) general — 90 degrees C — or the temperature of 100 degrees C thru/or 280 degrees C is especially suitable, and, on the other hand, the 290 degrees C of the range of 10 degrees C thru/or 150 degrees C are suitable for the temperature of a lamination roll.

[0094] In this invention, the polyester film beforehand produced by manufacture of a layered product can also be used. This film fabricates the above-mentioned polyester constituent by the T-die method on a film, and uses it as the cast film of the supercooled non-orientation. The film of this non-orientation can also be used for heat adhesion, and this cast film can also be used for manufacture of a lamination of serial or the thing which carried out coincidence biaxial stretching and carried out heat setting of the film after extension by the well-known approach.

[0095] As for a polyester system film, it is desirable that biaxial stretching is generally carried out. Extent of biaxial orientation can also check an X-ray diffraction method, a polarization fluorescence method, a birefringence method, and a density gradient tube method consistency. What has the birefringence of 0.04 thru/or 0.18 is suitable for extent of biaxial stretching of a film. Generally extension of a film is 130 degrees C in 80 thru/or temperature, and area draw magnification is relation with the class of polyester, or other conditions, and chooses the draw magnification from which a birefringence serves as said range from 2.5 thru/or 16.0, and the range used as especially 4.0 thru/or 14.0. Moreover, the heat setting of a film chooses especially 130 thru/or 240 degrees C of heat setting temperature with which it is satisfied of said conditions too from the range of 150 thru/or 230 degrees C.

[0096] Although it generally is not required, in using the primer for adhesion, in order to raise adhesion with the primer for adhesion to a film, generally it is desirable to carry out corona

discharge treatment of the front face of biaxial-stretching polyester film. As for extent of corona discharge treatment, it is desirable that it is that from which the wetting tension becomes 44 or more dyne/cm.

[0097] In addition, it is also possible to perform adhesive improvement coating processing of adhesive improvement surface preparation with the plasma treatment to a film, flame treatment, etc. well-known in itself, a urethane resin system, a denaturation polyester resin system, etc., etc.

[0098] In drawing 6 for explaining the lamination approach which uses polyester film, it heats to the temperature (T1) more than the melting point (Tm) of the polyester which uses a metal plate 11 with a heating roller 12, and supplies between the lamination roll 13 and 13. On the other hand, polyester film 15 is rolled and unfolded from a supply roll 17, and is supplied by the physical relationship which sandwiches a metal plate 11 between the lamination roll 13 and 13. The lamination rolls 13 and 13 are maintained at temperature [a little] (T2) lower than a heating roller 12, and make both sides of a metal plate 11 carry out heat adhesion of the polyester film. The tank which held the cooling water 18 for quenching the lamination 16 formed under the lamination rolls 13 and 13 is prepared, and the guide idler 19 which draws a lamination into this tank is arranged. The gap G of fixed spacing is formed between the lamination rolls 13 and 13 and cooling water 18, incubation device 19a is prepared in this gap G, it holds to a fixed temperature requirement (T3), and it is good in the transition state from the melting phase of polyester to solid phase to form the peak of the biaxial orientation in the middle of the film thickness direction by the return of orientation.

[0099] Generally temperature (Tm+0 degree C thru/or Tm+100 degree C especially Tm+0 degree C thru/or Tm+50 degree C) is suitable, and, on the other hand, whenever [stoving temperature / of a metal plate] (T1) is the temperature T2 of the lamination roll 13. 70 degrees C thru/or the range of 180 degrees C which is 80 degrees C thru/or especially 150 degrees C are suitable. Although the temperature gradient corresponding to the above-mentioned temperature gradient is formed in the polyester on a metal plate of the above-mentioned temperature setup and this temperature gradient disappears gradually in it by it, it is made to pass through the temperature field where the part in the middle of the thickness direction by the side of a metal plate produces the return phenomenon of orientation from the front-face side of polyester in the transition state from a melting phase to solid phase over sufficient time amount. For this reason, it is effective to keep the lamination after lamination roll passage warm in an incubation region.

[0100] The adhesion primer prepared by request between polyester film and a metal material shows the adhesive property excellent in both the metal material and the polyester constituent layer. The typical thing of a primer coating excellent in adhesion and corrosion resistance is a phenol epoxy system coating which consists of various phenols, the resol mold phenolplast guided from formaldehyde, and a bisphenol mold epoxy resin, and are 50:50 thru/or 5:95-fold quantitative ratio, and a coating especially contained by the weight ratio of 40:60 thru/or 10:90 especially about phenol resin and an epoxy resin. An adhesion primer layer is good to prepare in 0.01 thru/or the thickness of 10 micrometers generally. An adhesion primer layer may be beforehand prepared on a metal material.

[0101] Manufacture of the lamination in this invention is not limited to the above-mentioned approach. That is, a lamination can be manufactured also by the so-called sandwiches lamination which carries out melting extrusion of the polyester thru/or the polyester constituent mentioned above between the film which is not extended [the extension formed beforehand thru/or], the metal base, etc. This means has the advantage which can carry out the laminating of two or more resin with which the melting points differ very much, or the resin inferior to base material adhesion. Of course, it can be used in favor also of also carrying out a laminating to ethylene terephthalate system quantity crystallinity polyester film through the melt of a polyester blend object which mentioned the metal base above.

[0102] In drawing 7 which shows an example of the seamless can of [seamless can and its manufacture] this invention, this seamless can 21 is based on drawing-redrawing processing of the polyester-metal lamination 1 mentioned above, is bent, and is lengthened, or is further formed of ironing, and consists of a pars basilaris ossis occipitalis 20 and the side-attachment-

wall section 22. The flange 24 is formed in the upper limit of the side-attachment-wall section 22 through the neck section 23 of the request. this can 21 — a pars basilaris ossis occipitalis 20 — comparing — the side-attachment-wall section 22 — bending — lengthening — or — further — ironing — 20 of layered product former thickness — or 95%, thinning is carried out so that it may become especially 30 thru/or 85% of thickness.

[0103] The seamless can of this invention is manufactured by extracting to a closed-end cup, carrying out — deep-drawing shaping between punch and a dice, and bending and lengthening the above-mentioned polyester-metal lamination in a deep-drawing phase, or performing the thinning of the cup side-attachment-wall section by cover printing further. That is, moreover, deformation for thinning is carried out to this sequence in the combination of the deformation (bending and lengthening) by the load of can shaft orientations (the height direction), and the deformation (cover printing) by the load of the can thickness direction. bending — lengthening — giving the molecular orientation to the direction of a c-axis of an ethylene terephthalate unit, on the other hand, cover printing gives molecular orientation parallel to the film plane of the benzene side of an ethylene terephthalate unit.

[0104] The seamless can of this invention performs the thinning of the cup side-attachment-wall section by being obtained by the closed-end cup draw forming or by carrying out deep-drawing shaping further, and bending and lengthening the above-mentioned polyester-metal lamination in this deep-drawing phase preferably, or bending and lengthening, and performing *****.

[0105] For example, according to deep-drawing bending stretch forming (it extracts — bending and lengthening redrawing shaping), before being fabricated from cladding, it holds for the annular attachment component in which the diaphragm cup was inserted into this cup, and the redrawing dice located in the bottom of it. these attachment components and a redrawing dice, and the same axle — and redrawing punch is arranged so that the inside of an attachment component can be gone in and out. Redrawing punch and a redrawing dice are relatively moved so that it may gear mutually.

[0106] thereby, the side-attachment-wall section of a last diaphragm cup should pass the curvature corner section from the peripheral face of an annular attachment component — the part which is bent at right angles to the method of the inside of a path, and is specified on the annular base of an annular attachment component, and the top face of a redrawing dice — a passage — a redrawing dice — it is bent by the operation corner section almost at right angles to shaft orientations, and can fabricate in the deep-drawing cup of a minor diameter rather than a last diaphragm cup.

[0107] Under the present circumstances, the thinning according the radius of curvature (Rd) of the operation corner section of a redrawing dice to the bending tension of the side-attachment-wall section can be performed [take / 1 thru/or / of metal plate blank thickness (tB) / especially for the one 2.9 times dimension / 1.5 thru/or / of this / it / 2.9 times] effectively. It does not come to accept it, but fluctuation of the thickness in the lower part and the upper part of the side-attachment-wall section is canceled, and uniform thinning becomes possible over the whole. Generally, the thinning of the side-attachment-wall section of a boiler barrel can be especially carried out to the thickness to 40% to 80% or less of thickness, and 45% on blank thickness (tB) criteria.

[0108] In the case of a deep-drawing can, it is the following formula (5).

$$RD = \frac{D}{d} \quad \dots (5)$$

contraction-ratio RD whose D is the path of the sheared laminate material among a formula, whose d is a diameter of punch and which is come out of and defined one step — the range of 1.1 thru/or 3.0, and a total — if — it is good to be in the range of 1.5 thru/or 5.0.

[0109] Moreover, it redraws, or bends and lengthens, and then, a redrawing die can bend, it can lengthen, the ironing section can be arranged behind the processing section, and ironing can also be performed to the side-attachment-wall section.

[0110] It bends and lengthens or is the following formula (6) by cover printing further.

$$RI = \frac{tB - tW}{tB} \times 100 \quad \dots (6)$$

the inside of a formula, and tB blank thickness — it is — tW Rate RI of reduction which is the thickness of the side-attachment-wall section and which is come out of and defined It is desirable 20 thru/or to carry out thinning 95%, so that it may become especially 30 thru/or 85% of thickness.

[0111] It is good cladding or to fabricate on the occasion of draw forming etc. by applying various lubricant, for example, a liquid paraffin, synthetic paraffin, edible oil, hydrogenation edible oil, palm oil, various natural waxes, and polyethylene wax to a cup further. Generally the coverage of lubricant is 0.1 thru/or 10 mg/dm², although it is different with the class. They are especially 0.2 thru/or 5 mg/dm². It is good to be in within the limits, and spreading of lubricant is performed by carrying out the spray coating cloth of this to a front face in the state of melting.

[0112] In order to raise the draw-forming nature to a cup, it is advantageous to fabricate, where it carried out setting heating of the temperature of a polyester covering diaphragm cup

beforehand in the range below heat crystallization temperature especially more than the glass transition point (T_g) of covering resin and plastic flow of a resin enveloping layer is made easy.

[0113] The inside side organic covering metal cup after shaping is ** given to presswork after performing the so-called trimming which cuts the part of the lug of cup opening. In advance of this trimming processing, the cup after shaping can be heated to temperature lower than the melting point above the glass transition point (T_g) of covering resin, and distortion of covering resin can be eased. Especially this actuation is effective in order to raise the adhesion of covering and a metal in the case of thermoplastics.

[0114] Drawing-cover-printing shaping of a lamination is suitably performed by the following means. That is, before being fabricated from cladding, the diaphragm cup 30 is held for the annular attachment component 31 inserted into this cup, and the redrawing-cover-printing dice 32 located in the bottom of it, as shown in drawing 8. these attachment components 31 and the redrawing-cover-printing dice 32, and the same axle — and redrawing-cover-printing punch 33 is formed so that the inside of an attachment component 31 can be gone in and out. Redrawing-cover-printing punch 33 and the redrawing-cover-printing dice 32 are relatively moved so that it may gear mutually.

[0115] The redrawing-cover-printing dice 32 had the flat-surface section 34 in the upper part, equipped the periphery of the flat-surface section with the small operation corner section 35 of radius of curvature, had the approach section 36 of the shape of a taper to which a path decreases caudad towards the perimeter which stands in a row in the operation corner section, and is equipped with the land 38 for cylinder-like cover printing (cover-printing section) through the curvature section 37 following this approach section. The back taper-like recess 39 is established under the land 38. the side-attachment-wall section of the last diaphragm cup 30 should pass the curvature corner section 41 from the peripheral face 40 of the annular attachment component 31 — the part which is bent at right angles to the method of the inside of a path, and is specified in the annular base 42 of the annular attachment component 31, and the flat-surface section 34 of the redrawing dice 32 — a passage — the redrawing dice 32 — it is bent by the operation corner section 35 almost at right angles to shaft orientations, and is fabricated by the deep-drawing cup of a minor diameter rather than the last diaphragm cup 30. Under the present circumstances, in the operation corner section 35, the part of the opposite side of the side which touches the corner section 35 is lengthened by bending deformation, on the other hand, after the part of the side which touches the operation corner section 35 leaves the operation corner section, it is lengthened by return deformation and the thinning depended for the side-attachment-wall section's bending by this, and lengthening is performed.

[0116] bending — lengthening — the side-attachment-wall section by which thinning was carried out contacts the approach section 36 of the small taper angle the external surface of whose is a

path and which decreases gradually, and the inside is in a free condition and it is shown to it to it at the cover-printing section 38. Are the preceding paragraph story of a stroke, and bend and develop it, and it stabilizes [the stroke in which the side-attachment-wall section passes the approach section continues, perform it, and it comes,] a next lamination, and makes the path of the side-attachment-wall section reduce a little, and ironing is equipped with it. Namely, bend and lengthen and the next lamination has the influence of vibration depended for bending and lengthening. When distortion also remains inside a film, it is in a still unstable condition and this is immediately given to ironing Although smooth ironing cannot be performed, while contacting the external surface side of the side-attachment-wall section in the approach section 36 and making the path reduce by changing an inside side into a free condition, the effect of vibration is prevented and the heterogeneous distortion inside a film is also eased — making — and — bending — lengthening — the generated heat is also taken and smooth ironing is made possible. [0117] The side-attachment-wall section which passed the approach section 36 is introduced into the gap of the land 38 for cover printing (cover-printing section), and redrawing-cover-printing punch 33, and is rolled out by the thickness regulated in this gap (C1). the thickness C1 of the last side-attachment-wall section — 20 of layered product former thickness (t) — or it is determined that it becomes especially 30 thru/or 85% of thickness 95%. In addition, while the curvature section 37 by the side of cover-printing section installation fixes a cover-printing start point effectively, the layered product to the cover-printing section 38 is introduced smoothly, and the recess 39 of the shape of a back taper of the lower part of a land 38 prevents too much increase of the processing force.

[0118] When performing bending ***** effectively, although the radius of curvature Rd of the curvature corner section 35 of the redrawing-cover-printing dice 32 should be 2.9 or less times of the thickness (t) of a lamination, it should be 1 or more times of the thickness (t) of the lamination from fracture of a lamination arising, if this radius of curvature becomes not much small.

[0119] The approach include angle ($1/2$ of a cone angle) alpha of the taper-like approach section 36 should have 1 thru/or 5 degrees. If this approach section include angle is smaller than the above-mentioned range, it will become what has inadequate orientation relaxation of a polyester film layer and the stabilization before cover printing, and smooth ironing becomes difficult, without bending *****'s becoming uneven (return deformation being inadequate), and producing the crack of a film, and exfoliation in any case, if an approach section include angle is larger than the above-mentioned range.

[0120] Although the land 38, the redrawing-cover-printing punch 33, and path clearance for cover printing are in the range mentioned above, the land length L is good to have 0.5 thru/or die length of 30mm generally. If smaller [if this die length is larger than the above-mentioned range, there is an inclination for the processing force to become large too much and] on the other hand than the above-mentioned range, the return after ironing may be large and may not be desirable.

[0121] In the seamless can of this invention, since the polyester layer of a flange receives severe winding up processing, it is desirable to have received mild processing as compared with the polyester layer of the can side-attachment-wall section. Thereby, the sealing performance of the winding up section and corrosion resistance can be raised. The flange formation section thicker than the thickness of the can side-attachment-wall section is formed in the upper limit of the can side-attachment-wall section after cover printing for this purpose. namely, the thickness of the can side-attachment-wall section — t1 and the thickness of a flange — t2 ** — if it carries out — $t2 / t1$ It is good 1.0 thru/or 2.0, and to set especially a ratio to the range of 1.0 thru/or 1.7.

[0122] In drawing 9 , drawing 10 , and drawing 11 which show the seamless can after redrawing-cover-printing shaping, although the seamless can 50 consists of the pars basilaris ossis occipitalis 51 which has the almost same thickness as blank thickness, and the side-attachment-wall section 52 in which thinning was carried out by redrawing-ironing, the flange formation section 53 more nearly heavy-gage than this is formed in the upper part of the side-attachment-wall section 52. There are various structures in the flange formation section 53, in the example

shown in drawing 10, the external surface of the side-attachment-wall section 52 and the external surface of the flange formation section 53 are on the cylinder side of the diameter of the same, and the inside of the flange formation section 53 has the path smaller than the inside of the side-attachment-wall section 52. This type of flange formation section 53 is formed in redrawing-cover-printing punch 32 by making into the minor diameter the part in which the side-attachment-wall section is lengthened and the flange formation section 53 is located as compared with other parts. In the example shown in drawing 9 of the flange formation section 53, the inside of the side-attachment-wall section 52 and the inside of the flange formation section 53 are on the cylinder side of the diameter of the same, and the external surface of the flange formation section 53 has the larger path than the external surface of the side-attachment-wall section 52. This type of flange formation section 53 is preparing the cover-printing part of a minor diameter rather than a land at the part which follows this land with the land of a redrawing-cover-printing die, and the flange formation section 53 and the side-attachment-wall section 52 are formed. In the example shown in drawing 11 of the flange formation section 53, while the external surface of the flange formation section 53 has a larger path than the external surface of the side-attachment-wall section 52, the inside of the flange formation section 53 has the path smaller than the inside of the side-attachment-wall section 52. While this type of flange formation section 53 makes the minor diameter the part in which the side-attachment-wall section is lengthened and the flange formation section 53 is located in redrawing-cover-printing punch 32 as compared with other parts, rather than a land, it is preparing the cover-printing part of a minor diameter, and the flange formation section 53 and the side-attachment-wall section 52 are formed in the land of a redrawing-cover-printing die, and the part which follows this land further.

[0123] The seamless can by this invention can do ***** including the presswork mentioned above given to at least one step of heat treatment. It is the main purposes to remove the residual strain of the film which there are the various purposes in this heat treatment, and is produced by processing, to vaporize the lubricant used at the time of processing from a front face, to carry out desiccation hardening of the printing ink printed on the front face, etc. Well-known heating apparatus, such as an infrared-heating machine, a hot blast circulating reactor, and an induction heating apparatus, can be used for this heat treatment in itself. Moreover, this heat treatment may be performed in one step, and it can also carry out two steps or multistage [beyond it]. 180 thru/or the range of 240 degrees C are suitable for the temperature of heat treatment. Generally the time amount of heat treatment is the order for 1 second thru/or 5 minutes. You may quench the container after heat treatment, and it may be cooled radiationally. That is, since quenching actuation is easy in the case of a film or a laminate, but the heat capacity by the metal is moreover also large at the shape of three dimensions in the case of a container, quenching actuation in industrial semantics is troublesome, but in this invention, even when he has no quenching actuation, crystal growth is controlled and the outstanding combination property is acquired. Of course, it is arbitrary to adopt quenching means, such as cold blast spraying and cooling water spraying, depending on a request.

[0124] In the thing using the thing and cast film which are twisted by the extrusion coat method among the layered products by this invention, although un-orientation [layer / polyester constituent] essentially, many advantages are done so in respect of the barrier nature to the mechanical strength and corrosion component of a polyester constituent layer of the side-attachment-wall section to which uniaxial orientation of the polyester layer of the side-attachment-wall section was carried out to can shaft orientations, and thinning was carried out by this molecular orientation in the case of the spinning mentioned above or redrawing processing. Of course, although the polyester layer of the can bottom section of a seamless can remains in the state of parenchyma top sheep orientation, it cannot be overemphasized that the polyester layer of the can bottom section is also maintained by the condition excellent in dent-proof nature for the reason mentioned above. The polyester layer in the side-attachment-wall section of this type of seamless can is following type (7) $\Delta n = n_1 - n_2$ measured by the birefringence method. (7)

n_1 the refractive index of the direction of the maximum orientation of a film — it is — n_2 It is

suitable that the birefringence (Δn) which is the refractive index of the thickness direction of a film and which is boiled and depended is in the range of 0.02 thru/or 0.3.

[0125] On the other hand, among the layered products by this invention, by the thing using a biaxially oriented film, although biaxial orientation of the polyester constituent layer is essentially carried out, in the case of the spinning mentioned above or redrawing processing, uniaxial orientation of the polyester layer of the side-attachment-wall section is carried out to can shaft orientations, and it will be in a complicated molecular orientation condition. make it any — many advantages are done so by such molecular orientation in respect of the barrier nature to the mechanical strength and corrosion component of a polyester constituent layer of the side-attachment-wall section by which thinning was carried out. Moreover, since parenchyma top biaxial orientation remains, the polyester layer of the can bottom section of a seamless can is maintainable in the condition excellent in corrosion resistance or dent-proof nature.

[0126] The polyester constituent layer of a lamination using a biaxially oriented film is following type (4) $\Delta n_1 - \Delta n_2 = \Delta n_3$ — (4)

Δn_1 the refractive index of the direction of the maximum orientation of a film — it is — Δn_2 It is related with the birefringence (Δn) which is the refractive index of the thickness direction of a film and which is come out of and defined. It is a value in the side which touches Δn_2 and a metal plate in the value in the mid-position of the film from a surface to Δn_1 and a metal plate for the value by the side of the front face of a film Δn_3 If it carries out Δn_1 Or Δn_2 At least one is 0.02 or more, and it is Δn_3 . Δn_1 Or Δn_2 It has the description of being the following. With the distribution structure of this orientation, since a high orientation layer exists in a surface thru/or an interlayer, it is useful to transparency prevention of a corrosion component, adsorption prevention of a perfume component, and shock-proof improvement, and is useful to the improvement in adhesion by existing in the side to which a low orientation layer touches a metal plate on the other hand. The dent ERV test result to the various birefringences of a layered product and the layered product after heat treatment (a can bottom is assumed) is shown in Table 4. In this example of an experiment, the birefringence of a layered product was adjusted by changing whenever [board temperature / at the time of a lamination]. In addition, η of a film was 0.64, and the transesterification rate was 5.0%. Birefringence Δn_1 of a layered product And Δn_2 It is in the inclination which shows good dent-proof nature or more by 0.02. Here, the current value which flows by 6.3V estimates the crack of the film after a dent ERV (enamel RETA value). Moreover, Δn_1 of a layered product And Δn_2 Even if it is 0.02 or more, on hot heat treatment conditions, ERV tends to increase a little. Thus, the layered product using a biaxially oriented film and the birefringence Δn_1 of a seamless can bottom And Δn_2 It is desirable to become 0.02 or more.

[0127] By request, the obtained can is given to one step or multistage neck-in processing, performs flange processing, and uses it as the can for winding up. Moreover, in advance of neck-in processing, bead processing and periphery-like polyhedron wall processing indicated by JP,7-5128,B can be performed. When periphery-like polyhedron wall processing is performed to the can of this invention, there is an advantage that a side attachment wall serves as structure excellent in the pressure resistance which cannot deform easily due to external pressure, and grasping according to the hand of a can becomes still easier, and the design nature of a can will become peculiar.

[0128] In drawing 12 R> 2 which shows an example of the periphery-like multiple body wall can of this invention, (A) is [a partial side-face sectional view and (C of the side elevation of this container and (B))] horizontal sectional views. This container 60 consists of the side-attachment-wall section 66 of up opening formed by the drawing ironing of a lamination mentioned above and the lock out pars basilaris ossis occipitalis 67, and the lid 68 prepared in upper limit by eye winding up. The polyhedron wall is formed in this drum section 60 in the shape of a periphery. This polyhedron wall It has the intersection crotched portion 63 at which the boundary ridgeline 62 where configuration unit sides touch the configuration unit side 61, and boundary ridgelines cross. As for this boundary ridgeline 62 and the intersection crotched portion 63, the part 65 between the intersection crotched portions where a convex and the configuration unit side 61 counter a container outside relatively compared with a configuration unit side is the

container inside with concave relatively. Moreover, with this polyhedron wall, the ***** container shaft-orientations array of the configuration unit side 61 is considered as the array which made phase contrast.

[0129] In this example, the configuration unit side 1 consists of the quadrilateral (rhombus) (refer to drawing 13) abcd, and a ***** container shaft-orientations array makes one half of phase contrast exactly to the hoop direction of the configuration unit side 1, and it is arranged in it.

[0130] Drawing 13 is the explanatory view of a configuration unit side, (A) is the top view of a configuration unit side, and (B), (C), and (D) are drawings showing the vertical section of the center section of the configuration unit side with relation with the radius of curvature R of a hollow. (A) of drawing 13 takes out and shows an example of the quadrilateral unit side 61 of the polyhedron wall surface used for the container drum section of drawing 1212, and Rhombus abcd serves as the configuration unit side 61. Each sides ab, bc, cd, and da in a rhombus are the sides equivalent to the boundary ridgeline 62 formed in a container side face, and the top-most vertices a, b, c, and d which serve as a convex outward correspond to the intersection crotched portion 63. When a side attachment wall is a cylinder, the upper part top-most vertices a and the lower part top-most vertices c are located on the periphery side of the diameter of the same, and the left top-most vertices b and the method top-most vertices d of the right are located on the periphery side of the diameter of the same. The container drum section inradius corresponding to these top-most vertices is a maximum radius r as all top-most vertices are located on the periphery side of the diameter of the same and are shown in (C) of drawing 12, when the array is making one half of phase contrast. On the other hand, although each ridgelines ab, bc, cd, and da are most projected to the method of the outside of a path at the end, the distance from a container medial axis, i.e., a path, decreases as it goes in the middle. If the path s of the middle point of the diagonal line bd of a hoop direction is taken, this path s will be smaller than r, and, in the case of (C) of drawing 12, will give the minimum inradius. When the unit side of container tossing is projected on shaft orientations, although top-most vertices ac lap, without the diagonal line ac of shaft orientations lapping in the diagonal line bd of a hoop direction, it is located in the direction of the outside of a path, and the quadrilateral abcd serves as a field which curved smoothly from the diagonal line bd.

[0131] In (A) of drawing 13, if the rhombus dimension as a configuration unit side sets the die length of the hoop direction diagonal line bd to w and the height of the shaft-orientations diagonal line ac is set to L, w and L will become the hoop direction maximum width of a configuration unit side, and the length between couplings of shaft orientations, respectively. As compared with the die length ac (height L) of the shaft-orientations diagonal line, the die length in ac cross section on an actual configuration unit side is long, and this ac cross section serves as a curve which became depressed smoothly in the container inside. The die length of ac cross section of a configuration unit side becomes short as the radius of curvature of $R=5t$ ((B) of drawing 13) of a hollow, $R=0.3r$ ((C) of drawing 13), and $R=r$ ((D) of drawing 13) become large. In each configuration unit side, the die length (w) of the hoop direction diagonal line bd may differ from the die length in bd cross section on an actual configuration unit side. For example, although the hoop direction diagonal line bd and bd cross section on an actual configuration unit side are in agreement and those die length is equal in (C) of drawing 12, the middle point of the side in this cross section may be located in the direction of the outside of a path rather than the location of the hoop direction diagonal line bd, or may be located in path inboard. In the example shown in drawing 12 and drawing 13, ac cross section is curving smoothly, and although bd cross section is a parenchyma top straight, in drawing 12 which shows other examples, it is curving so that ac cross-section and bd cross section may also become depressed smoothly in both inner directions.

[0132] The lamination of this invention can be adapted also for manufacture of a cemented can with a superposition joint. Manufacture of a cemented can can be performed by the well-known approach in itself. For example, after welding tape-like adhesives organic [thermoplastic] to the both-ends edge of the lamination plate of the rectangle used as the material of a boiler barrel beforehand, while heating the edge by which welding of bending and the organic adhesives was carried out to the cylindrical shape in the lamination plate, it piles up so that the adhesives may

paste up mutually, and subsequently sticking-by-pressure cooling of the superposition part is carried out, and adhesion is completed.

[0133] Under the present circumstances, in order to prevent that the metal of the amputation stump side of a lamination used as the inside of a boiler barrel joint is exposed, it is good to leave a part of that cross direction as a part by return, to paste up tape-like adhesives, to bend this clinch part about 180 degrees so that the amputation stump side of the edge may be surrounded, and to be made to carry out covering protection of the amputation stump side.

[0134] As thermoplastic organic adhesives, copoly amide system adhesives, copoly ester system adhesives, etc. are used, and these are used in the form of a tape.

[0135] The lamination of this invention can be adapted also for manufacture of a welded can further. The electric resistance welding by well-known lap junction or comparison junction can be used for manufacture of a welded can in itself. For example, it considers as the condition that make the both-ends edge of the lamination plate of the rectangle used as the material of a boiler barrel into the condition of not being beforehand given to polyester film, or the polyester film layer was removed by polish, and the joint according the edge by which bending and a metal exposed the lamination plate to the cylindrical shape to welding is formed superposition and by subsequently sticking by pressure and energizing a superposition part.

[0136] At the joint by this welding, since the metal is exposed, a metal exposure and the resin enveloping layer to stick are prepared. As a resin enveloping layer, copoly ester resin, copoly amide resin, etc. are suitable.

[0137]

[Example] The following example explains this invention. The characteristic value of this invention is based on the following measuring methods.

[0138] (1) The melt viscosity ratio, melt viscosity, melting tension, and die-swell Oriental energy machine factory KYAPI log rough 1B mold was used. The capillary used the thing with a diameter [of 1mm], and a die length of 10mm without the fluid inlet angle, and using the incubation chamber, as capillary outlet ambient temperature was kept constant, it was measured. The melt viscosity ratio took the ratio of the viscosity in a part (12.16/second of shear rates) for piston-speed/of 1mm when 5 minutes pass after a resin injection in a barrel, and the viscosity in a part (1216/second of shear rates) for 100mm/. When melt viscosity and a die swell passed after the resin injection in a barrel for 5 minutes, they measured the value in the 1216/second of shear rates. Melting tension was measured by part for 30m/in piston-speed part [for /] rate [- rolling-up] of 5mm, and distance from a capillary outlet to a load cell pulley was set to 400mm.

(2) Resin was taken over between the cooling drum and the nip roll using the maximum stability film production rate T-die extruder, and maximum of the rate in which the film production which created the cast film and was stabilized in a part for film production rate 30 and 50 or 70,100,120,150m/is possible was made into the maximum stability film production rate. The rate to the width of the resin coat which was able to obtain the width of face of lug blurring as having been stabilized says the condition that dropping (lappet omission) of the melting resin from the die at the time of less than 1% and extrusion is not accepted by visual observation.

(3) It asked for polydispersed degree by the relative method by the polydispersed degree GPC. In a body, it is the TOSOH nature TSKgel to a TOSOH high-speed-gel-permeation-chromatography equipment HLC-8120GPC mold and a column. Two SuperHM-H was used having connected it. 5mg of samples could be dissolved in hexafluoro isopropanol (HFIP) 0.3ml, chloroform 4ml could be added to this, and it stirred, and considered as the sample solution. The carrier solvent was used as chloroform, it asked for the elution diagram using the differential refractometer detector on condition that the measurement temperature of 40 degrees C, and flow rate 0.6 ml/min, and the polydispersed degree d was computed according to said formula (2) in quest of Mw and Mn from the calibration curve by the polystyrene of molecular-weight known which dissolved in the same solvent. In addition, in the case of blend resin, peak decomposition was not performed for every component, but it calculated by considering that the whole is one component.

[0139] (4) The petrolatum was applied to the canning processing test (example 8-13, example 16-17, example 8-14 of comparison, example 17-19 of comparison) covering aluminum plate, the

disk with a diameter of 152mm was pierced, and the ***** cup was fabricated according to the conventional method. The contraction ratio in this drawing process was 1.65. Subsequently, first [of this drawing cup] and the second thinning redrawing shaping were performed.

The first redrawing ratio The 1.18 second redrawing ratio 1.18, thus many acquired properties of a deep-drawing cup were as follows.

Diameter of a cup 66mm cup height 127mm side-attachment-wall thickness rate of change -55% (as opposed to blank thickness)

Doming shaping was performed according to the conventional method, and this drawing cup was heat-treated at 240 degrees C for the purpose of distortion removal of resin. Then, trimming processing of the opening edge section, curved surface printing, and flanging processing were performed, 350g two piece can was created, and viewing estimated the existence of the abnormalities of canning processing in process and the resin covering surface of a can.

[0140] (An example 14-15, example 15-16 of a comparison) Wax system lubricant was applied to cladding, the disk with a diameter of 158mm was pierced so that a white side might turn into can external surface, and the ***** cup was obtained. Subsequently, redrawing and ironing were performed for this ***** cup, and the deep-drawing-cover-printing cup was obtained. Many properties of this ***** cup were as follows.

diameter of a cup : 52mm cup height : The thickness of the can wall section to 140mm blank thickness The thickness of the flange to 73% blank thickness According to a conventional method, dome shaping is performed for this *****-cover-printing cup 85%. After heat-treating at 220 degrees C, after cooling a cup radiationally, trimming processing of the opening edge section, curved surface printing and baking desiccation, neck processing, flange processing, and also periphery-like polyhedron wall processing were performed, and the seamless can for 250g was obtained. A periphery-like polyhedron wall is shown in drawing 12 and drawing 13 . Including the core of container quantity, the minimum configuration unit side was made to follow nine circumferential directions, and was established in container shaft orientations by 60mm width of face by 1/2 phase contrast, and it prepared so that L/W might be set to 0.96 and the hollow curvature R of 0.95 and a configuration unit side might be set to 5t in the depth ratios $d1/d0$.

[0141] (5) Start the dent ERV trial can bottom section, a room temperature and under humid, an inside side is contacted to silicone rubber with a thickness [of 3mm], and a degree of hardness of 50 degrees, put a shot with a diameter of 5/8 inch on an external surface side, drop a 1kg dead weight from 40mm height, and perform impact overhang processing. Extent of the crack of the resin coat of the impact processing section was measured with the current value of electrical-potential-difference 6.30V, and the average of six pieces was taken. The following criteria estimated what presented the above-mentioned trial with the can after water restoration after performing the storage passage of time for one week under 37-degree-C ambient atmosphere.

Evaluation Average current value $\leq 0.050\text{mA}$ $0.050\text{mA} < \text{---}$ An average current value $\leq 0.100\text{mA}$ $0.100\text{mA} < \text{---}$ An average current value After performing eye winding up of the restoration and the lid of water under temperature conditions of 5 degrees C of x(6) winding-up processing trials, the lid was removed immediately and viewing estimated the existence of the film crack of a welding-neck-flange part.

[0142] (7) At 5 degrees C, the steel rod with a diameter of 10mm was put on the bottom RAJIASU section for the can filled up with storage trial (example 8-13, example 16-17, example 8-14 of comparison, example 17-19 of comparison) Aquarius (trademark), the 500g dead weight was dropped from height of 60mm, and an impact was given. Then, the storage trial was performed at the room temperature and the inside and leakage condition of a can of one year after were investigated. The existence of the abnormalities of the taste was sampled and (20 test subjects) investigated about that abnormalities will furthermore be in the condition of a can about a two-layer component.

An isotonic drink at 90 degrees C After restoration between heat, (An example 14-15, example 15-16 of a comparison) After making it a can bottom collide with the wedge made from stainless steel (include angle of 15 degrees) which the restoration can was dropped from 50cm height at 5

degrees C, and was put on a concrete above the floor level after fully cooling, it stored for one year at 37 degrees C, and the corroded condition of the can impact section and the ridgeline section of a can inside was observed.

[0143] (8) The melting point (T_m) glass-transition-temperature (T_g) transesterification rate differential heat scanning calorimeter DSC7 (PerkinElmer, Inc. make) was used. In the laminated film, the monolayer film was made as an experiment by each presentation, and the value when processing it on the same conditions was measured. At the temperature higher 30 degrees C than the melting point of resin under a nitrogen air current, melting maintenance is carried out for 3 minutes, and about 5mg of samples is cooled quickly to 0 degree C the rate for 500-degree-C/. Subsequently, it measured with 10-degree-C programming rate for /. Temperature of the maximum height of the endoergic peak based on crystal fusion was set to T_m , and it was referred to as T_g with the point based on glass transition changing [specific heat]. According to said formula (3), the transesterification rate (E) was defined using the melting point (T_{m0}) of the monolayer film which consists of the melting point (T_m) of a polyester segment (I) and the polyester segment (I) in a blend object.

(9) Intrinsic viscosity [η]

At 120 degrees C, said isolation film was agitated for 10 minutes to a phenol and weight ratio 1:1 mixed solvents of tetrachloroethane, and was melted to them, and it measured by capillary tube method at 30 degrees C, and asked by the following type. When a resin layer was double lamination, the whole viscosity was measured without dissociating.

[Equation 1]

$$[\eta] = [(-1 + \sqrt{1 + 4K' \eta_{sp}}) / 2K' C] \quad (dl/g)$$

K' : ハギンスの恒数 (= 0.33)

C : 濃度 (g/100ml)

η_{sp} : 比粘度 [= (溶液の落下時間 - 溶媒の落下時間) / 溶媒の落下時間]

The intrinsic viscosity of the can bottom section was measured before and after heat treatment aiming at the distortion removal in a canning processing trial, and it considered as the standard of decomposition extent of the resin by heat treatment from the change.

(10) It measured with the consistency density gradient tube method. Density gradient tubing of a water-calcium nitrate system or an n-heptane-4 chlorination carbon system was used. About the isolation film, it asked for the consistency (ρ) with the density gradient tube method. Moreover, after carrying out melting maintenance of the resin for 3 minutes at temperature higher 30 degrees C than T_m , the consistency of the sample which put in into liquid nitrogen and quenched was defined as the amorphism consistency (ρ_{oa}).

(11) In a birefringence lamination plate and the can bottom section, it started and isolated on 5mm square centering on the center section, respectively. It started in 3-micrometer thickness, the retardation was measured with the polarization microscope, and the birefringence was computed so that embedding of the predetermined location of a sample might be carried out to an epoxy resin and it might become parallel to the thickness direction in a laminate film and a can bottom section film.

(12) In performing a lamination and the film isolation above-mentioned trial from a can, when the film isolation from a layered product and a can was required, it carried out as follows. In the lamination, the can bottom section central part was started for the center section of the direction of the board width on 5mm square in the can, respectively, when a metal base is an aluminum plate, it is 7% hydrochloric-acid water solution, and when a metal base was a steel plate, the base material was dissolved by the solution of hydrochloric acid 18%, and resin was isolated. After rinsing, the vacuum drying was performed at the room temperature and the sample was fully obtained.

[0144] After supplying the resin of the presentation shown in example 1 table 1 to phi65mm extruder equipped with the extrusion film production facility, melting extrusion was performed,

this was taken over between the cooling drum and the nip roll so that it might become 20 micrometers in thickness with the resin temperature shown in Table 1, and cast film production was performed. The maximum stability lamination speed test was presented and the destabilization factor was evaluated. The property of an evaluation result and resin was shown in Table 1. The neck in was also small stabilized to a part for 150m/, and was able to be produced. [0145] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example 2 table 1 were used, and also it was made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. The neck in was also small stabilized to a part for 150m/, and was able to be produced.

[0146] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example 3 table 1 were used. They are a component (A) and the blend of (B). Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. The neck in was also small stabilized to a part for 150m/, and was able to be produced.

[0147] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example 4 table 1 were used. [eta] of an example 3 is a low case. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Although it was stabilized by the amount of 120m/ and the film was able to be produced, in a part for 150m/, lug blurring was observed a little.

[0148] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example 5 table 1 were used. It is the two-layer film which arranged the resin of an example 3 on the lower layer, and arranged PET/IA12 to the surface. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Rather than the example 3, although the neck in became a little large, it was stabilized to a part for 150m/, and was able to be produced.

[0149] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example 6 table 1 were used. It is the example which does not contain a bridge formation component. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Although it was stabilized by the amount of 100m/ and the film was able to be produced, above, lug blurring was observed by 120m/.

[0150] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example 7 table 1 were used. It is the example which used the surface of an example 6 as NDC copolymerization resin. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Although it was stabilized by the amount of 100m/ and the film was able to be produced, above, lug blurring was observed by 120m/.

[0151] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example of comparison 1 table 1 were used. It is the example of the usual PET. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Lug blurring has started and intense meandering also produced a part for 30m/ at the lamination rate beyond this. Since this resin is not enough fused at 260 degrees C, extruding is impossible, and at 280 degrees C, lug blurring still more intense than 270 degrees C was observed.

[0152] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example of comparison 2 table 1 were used. It is the example of usual PET/IA. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Lug blurring started in a part for 50m/, and intense meandering arose at the lamination rate beyond this.

[0153] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example of comparison 3 table 1 were used, and also it was made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. This resin is equivalent to what raised the molecular weight of the example 2 of a comparison. Although the melt viscosity ratio went up, above, it produced big lug blurring by 70m/ rather than was enough. If it is going to carry out extruding of this resin at 270 degrees C, a motor load will become very large, will extrude and will become impossible. Even if it extrudes this example by raising [eta] and it aims at a sex improvement, it is an example of there being a limitation with a resin presentation.

[0154] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been

shown in example of comparison 4 table 1 were used. It is the example which changed the processing conditions of an example 2. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Melt viscosity is high and screw torque was excessive. Moreover, since melting tension was too high, the film piece arose in a part for 70m/.

[0155] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example of comparison 5 table 1 were used. It is the example which changed the processing conditions of an example 3. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. A melt viscosity ratio and melting tension produce big lug blurring in low slight stagnation. It is a part for 30m/ and the lug shake was already observed.

[0156] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example of comparison 6 table 1 were used. It is the example which changed the processing conditions of an example 3. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. Since working temperature was further raised from the example 5 of a comparison, melt viscosity fell remarkably and produced dropping from a T die. Film production is impossible.

[0157] The polyester resin and the processing conditions of a configuration of having been shown in example of comparison 7 table 1 were used. It is the example which changed the example 3 transesterification rate in the pellet phase. Others were made to be the same as that of an example 1. The evaluation result was shown in Table 1. The handle part of membranous both ends became large, since the obtained film had the narrow flat part, its usable part was narrow, compared with an example 5, the neck in is large, and its yield was poor.

[0158] 65mmphi extruder which carried out dryblend to the anti-oxidant which shows the resin of the presentation shown in Table 2 in Table 2, and was equipped with the extrusion lamination facility on the aluminum containing alloy plate (A3004H39 material) of 0.260mm of board thickness heated at 8250 degrees C of examples was supplied, and melting extrusion was performed and it laminated in the aluminum plate one side side so that it might become 20 micrometers in thickness. Subsequently, after supplying the same resinous principle to 65mmphi extruder equipped with the extrusion lamination facility, whenever [board temperature] was heated to temperature lower 30 degrees C than the melting point of resin, melting extrusion was performed so that it might become 20 micrometers in thickness, and it laminated in another field. It evaluated by presenting a canning processing trial with the obtained covering aluminum plate. Moreover, the transesterification rate of resin was measured in the state of the covering aluminum plate. The used resin is the same as the resin stated in the example 3 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 3). It evaluated by presenting a dent ERV trial, a winding up processing trial, and a storage trial with this can. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. The problem by addition of an antioxidant was not generated, but it is before and after heat treatment, and there was no [eta] change of the resin of the can bottom section. The result of canning processing or a dent ERV trial was also good, and there were especially no abnormalities in the condition and contents of a can after a storage trial.

[0159] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example 9 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 3). It is the example which increased the antioxidant addition of an example 8. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. The problem by addition of an antioxidant was not generated, but it is before and after heat treatment, and there was no [eta] change of resin. The result of canning processing or a dent ERV trial was also good, and there were especially no abnormalities in the condition and contents of a can after a storage trial.

[0160] By carrying out a co-extrusion using the extruder of 102 examples, and a two-layer die, the resin layer was considered as the two-layer configuration. The total thickness ratio of a surface and a lower layer was set to 1:1. Each class was the configuration shown in Table 2, did not add an antioxidant to a surface side, but added it only in the lower layer. Others were made to be the same as that of an example 8. This resin is the same as the resin stated in the

example 5 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 5). The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. Although the problem by addition of an antioxidant was not generated but the [eta] fall was seen by heat treatment, the fall width of face was small, the result of canning processing or a dent ERV trial was also good, and there were especially no abnormalities in the condition and contents of a can after a storage trial.

[0161] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example 11 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 3). It is the example which changed the antioxidant kind of an example 8. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. The problem by addition of an antioxidant was not generated, but it is before and after heat treatment, and there was no [eta] change of resin. The result of canning processing or a dent ERV trial was also good, and there were especially no abnormalities in the condition and contents of a can after a storage trial.

[0162] By carrying out a co-extrusion using the extruder of 122 examples, and a two-layer die, the resin layer was considered as the two-layer configuration. The total thickness ratio of a surface and a lower layer was set to 1:1. Each class was the configuration shown in Table 2, did not add an antioxidant to a surface side, but added it only in the lower layer. Others were made to be the same as that of an example 8. It is the example which changed the antioxidant kind of an example 10 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 5). The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. Although the problem by addition of an antioxidant was not generated but the [eta] fall was seen by heat treatment, the fall width of face was small, the result of canning processing or a dent ERV trial was also good, and there were especially no abnormalities in the condition and contents of a can after a storage trial.

[0163] By carrying out a co-extrusion using the extruder of 132 examples, and a two-layer die, the resin layer was considered as the two-layer configuration. The thickness ratio of a surface and a lower layer was set to 1:1. Each class used the polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in Table 2, and obtained the unstretched film with a thickness of 20 micrometers on the whole by the T-die method. The aluminum plate was heated to temperature higher 30 degrees C than the melting point of resin, the heat lamination of this film was carried out, and the covering aluminum plate was obtained. The melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 5. Henceforth, about can shaping, it was made to be the same as that of an example 8. It is the example which changed the direct resin covering approach by the extrusion coat of an example 8 into the approach of covering after unstretched-film-izing. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. It did not generate, but the problem by addition of an antioxidant was before and after heat treatment, and was very small. [of [eta] change of resin] It excelled also in shock resistance and there were especially no abnormalities in the condition and contents of a can after a storage test.

[0164] Example 14 surface Ethylene glycol 100mol% and 88 mol % of terephthalic acids, It is polyester resin which consists of 12 mol % of isophthalic acid. In a lower layer Ethylene glycol 100mol%, The polyester resin (I) which consists of 94 mol % and six mol [of isophthalic acid] % of terephthalic acids, and butylene-glycol 100mol%, The polyester resin (II) which consists of 100 mol % of terephthalic acids, and polyester resin which consists of 100 mol % of adipic acids butylene-glycol 100mol% (III) It is (I):(II):(III) =(70):(24): (6) in a weight ratio. and about the polyester resin (blend of a component (A) and a component (B)) with which the antioxidant (trade name: Irganox1010) was blended 0.1% of the weight to the lower layer presentation The cast film of about 230-micrometer thickness (thickness percentage surface 1: lower layer 4) was created with the resin temperature of 260 degrees C using the two-layer die (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 6). After quenching a cast film immediately using a cooling drum, it created the biaxially oriented film with the conventional method, carrying out the preheating of the film. The draw magnification in that case considered as 3.0 times as many length as this and 3.1 times as many width as this, and heat setting temperature was made into 180 degrees C. The obtained film thickness was 25 micrometers (5 micrometers of surfaces, 20

micrometers of lower layers). then, a TFS steel plate (0.195mm of board thickness, and amount of chromium metals 110 mg/m² —) On one side of amount of chromium hydration oxides 15 mg/m², the above-mentioned biaxially oriented film The film of 13 micrometers of thickness which carried out biaxial stretching of the white copolymer polyester resin which contained titanium oxide 20% of the weight as a pigment to the polyester resin which becomes other fields from 12 mol % and 88 mol [of terephthalic acids] % of isophthalic acid, and ethylene glycol 100mol% 240 degrees C of board temperature, It laminated in double-sided coincidence by the lamination roll temperature of 150 degrees C, and plate-leaping rate 40 m/min., and the lamination metal plate was obtained by carrying out water cooling immediately. Wax system lubricant was applied to this cladding, the disk with a diameter of 158mm was pierced so that a white side might turn into can external surface, and the ***** cup was obtained. Subsequently, redrawing and ironing were performed for this ***** cup, and the deep-drawing-cover-printing cup was obtained. Many properties of this ***** cup were as follows.

diameter of a cup : 52mm cup height : The thickness of the can wall section to 140mm blank thickness The thickness of the flange to 73% blank thickness According to a conventional method, dome shaping is performed for this *****-cover-printing cup 85%. After heat-treating at 220 degrees C, after cooling a cup radiationally, trimming processing of the opening edge section, curved surface printing and baking desiccation, neck processing, flange processing, and also periphery-like polyhedron wall processing were performed, and the seamless can for 250g was obtained. A periphery-like polyhedron wall is shown in drawing 12 and drawing 13.

Including the core of container quantity, the minimum configuration unit side was made to follow nine circumferencial directions, and was established in container shaft orientations by 60mm width of face by 1/2 phase contrast, and it prepared so that L/W might be set to 0.96 and the hollow curvature R of 0.95 and a configuration unit side might be set to 5t in the depth ratios d1/d0. Subsequently, after making it a can bottom collide with the wedge made from stainless steel (include angle of 15 degrees) which the restoration can was dropped from 50cm height at 5 degrees C, and was put on a concrete above the floor level after fully cooling an isotonic drink after restoration between heat at 90 degrees C, it stored for one year at 37 degrees C, and the corroded condition of the can impact section and the ridgeline section of a can inside was observed. When the film was analyzed, it was 5.1% of transesterification rates. Moreover, the birefringence of a layered product and a can bottom was as follows.

Layered product deltan1:0.030, deltan2:0.030, deltan3:<0.005 Can bottom The characteristic value and evaluation result of a film are shown in deltan1:0.040, deltan2:0.035, and deltan3:<0.005 table 2. The dent ERV trial and the winding up processing trial were good, and the corrosion after a retention test did not generate them, either, but it was a good result.

[0165] Example 15 surface Ethylene glycol 100mol% and 88 mol % of terephthalic acids, They are naphthalene 2 and polyester resin which consists of 12 mol % of 6-dicarboxylic acid. In a lower layer, ethylene glycol 100mol% and 94 mol % of terephthalic acids, The polyester resin (I) which consists of six mol % of isophthalic acid, and butylene-glycol 100mol%, The polyester resin (II) which consists of 100 mol % of terephthalic acids, and polyester resin which consists of 100 mol % of adipic acids butylene-glycol 100mol% (III) It is (I):(II):(III) =(70):(24): (6) in a weight ratio. and about the polyester resin (blend of a component (A) and a component (B)) with which the antioxidant (trade name: irganox1010) was blended 0.1% of the weight to the lower layer presentation The cast film of about 230-micrometer thickness (thickness percentage surface 1: lower layer 4) was created with the resin temperature of 270 degrees C using the two-layer die (the melt viscosity property of resin). Biaxial stretching, a lamination, canning, and a corrosion test were carried out like the example 14 except being the same as the resin of an example 7. When the film was analyzed, it was 3.2% of transesterification rates. Moreover, the birefringence of a layered product and a can bottom was as follows.

Layered product deltan1:0.030, deltan2:0.035, deltan3:<0.005 Can bottom The characteristic value and evaluation result of a film are shown in deltan1:0.040, deltan2:0.040, and deltan3:<0.005 table 2. The dent ERV trial and the winding up processing trial were good, and the corrosion after a retention test did not generate them, either, but it was a good result.

[0166] The polyester resin of a configuration of having been shown in example of comparison 8

table 2 was used, it did not add and also the antioxidant was made to be the same as that of an example 8. It is the example which shows the shock resistance of PET/IA. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. Although the [eta] fall of the resin by heat treatment is not large, it is inferior to shock resistance as a property of resin. Milkyness of the boiler barrel upper part was observed by about ten percent of the can at the time of canning processing. Moreover, with the can after a storage trial, the corrosion of a dent part was remarkable, and leakage was seen with some cans.

[0167] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example of comparison 9 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8. It is the example which added the antioxidant for the example 8 of a comparison. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. Although the [eta] fall of the resin by heat treatment is not large like the example 8 of a comparison, it is inferior to shock resistance as a property of resin, and it is shown that it is not what is improved by addition of an antioxidant. Milkyness of the boiler barrel upper part was observed by about ten percent of the can at the time of canning processing. Moreover, with the can after a storage trial, the corrosion of a dent part was remarkable, and leakage was seen with some cans.

[0168] The polyester resin of a configuration of having been shown in example of comparison 10 table 2 was used, it did not add and also the antioxidant was made to be the same as that of an example 8. It is the example which does not add an antioxidant in the example 8. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. Although it was satisfactory to canning processing, the [eta] fall of the resin by heat treatment is greatly inferior to shock resistance. With the can after a storage trial, the corrosion of a dent part was remarkable, and leakage was seen with some cans.

[0169] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example of comparison 11 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8. It is the example which changed the antioxidant of an example 8. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. It extrudes by addition of an antioxidant, a nasty smell sometimes occurs, and discoloration of resin is also remarkable. Since it was judged that it cannot be used as a container ingredient, the canning processing trial, the dent ERV trial, and the storage trial were not performed.

[0170] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example of comparison 12 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8. It is the example which changed the antioxidant of an example 8. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. Although the problem by addition of an antioxidant is not generated, [eta] of resin falls greatly by heat treatment, and the effectiveness of an antioxidant is thinly inferior to shock resistance. Since it is an antioxidant with small molecular weight, it is for being easy to volatilize during extrusion film production. With the can after a storage trial, the corrosion of a dent part was remarkable, and leakage was seen with some cans.

[0171] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example of comparison 13 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8. It is the example which increased the antioxidant addition of an example 8. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. It extruded by addition of an anti-oxidant, and gel grains sometimes occurred frequently and the front face of an aluminum layered product was sometimes ruined. Although there is no [eta] fall by heat treatment and being excelled also in shock resistance, when the canning processing trial was presented, body breaking occurred frequently by the surface dry area, and can shaping was difficult. Since the required number of cans was not obtained, the storage trial was not performed.

[0172] The polyester resin and the antioxidant of a configuration of having been shown in example of comparison 14 table 2 were used, and also it was made to be the same as that of an example 8. It is the example which changed the surface resin of an example 10. It evaluated by presenting a dent ERV trial and a storage trial with this can. The property and evaluation result of this can were shown in Table 2. The problem by addition of an antioxidant was not generated, but it is before and after heat treatment, and there was no [eta] change of resin. The result of

canning processing or a dent ERV trial was also good. However, the taste of the contents liquid after a storage trial was changing a lot, and was not suitable for drink.

[0173] Biaxial stretching, a lamination, canning, and a corrosion test were carried out like the example 14 except having extruded so that an ester exchange reaction might fully be made, and having extended and extruded the residence time in a plane about example of comparison 15 example 14, this resin, and this configuration. When the film was analyzed, it was 23.2% of transesterification rates. Moreover, the birefringence of a layered product and a can bottom was as follows.

Layered product $\delta n_1:0.045$, $\delta n_2:<0.005$, $\delta n_3:<0.005$ Can bottom The characteristic value and evaluation result of a film are shown in $\delta n_1:0.060$, $\delta n_2:<0.005$, and $\delta n_3:<0.005$ table 2. The partial crack was produced on the inside side film at the time of shaping, and the front face of the can inside film after heat treatment became wrinkling-like. It was judged that it was poor also about a dent ERV trial, and was impractical.

[0174] Biaxial stretching, lamination, canning, and evaluation were carried out like the example 14 except the weight ratio of the lower layer polyester resin of example of comparison 16 example 14 being (I):(II):(III) = (20):(64):(16). When the film was analyzed, it was 4.8% of transesterification rates. Moreover, the birefringence of a layered product and a can bottom was as follows.

Layered product $\delta n_1:0.030$, $\delta n_2:0.030$, $\delta n_3:<0.005$ Can bottom The characteristic value and evaluation result of a film are shown in $\delta n_1:0.040$, $\delta n_2:0.030$, and $\delta n_3:<0.005$ table 2. Although the winding up processing trial was satisfactory, the dent ERV trial was poor.

Moreover, the periphery-like polyhedron ridgeline section of the can inside after a retention test had corroded partially, and the film crack of the impact section was accepted, and corrosion was advancing, and it was judged that there was no practical use fitness.

[0175] It cooled, immediately after creating the laminate like the example 8 using the resin stated in the example 16 example 1 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 1). Water was put in the can created from this laminate, and the lid was rolled, fastened and processed. It wound around Table 3 with the condition at the time of the consistency of a layered product, and extruding for 150m/, and the time of can body shaping and ****, and the moldability at the time of bundle processing was shown in it. It was stabilized, and high speed extrusion was carried out, it was [a coat is possible] satisfactory to boiler barrel shaping and volume bundle processing, and especially abnormalities changed into the condition of the can after a pack.

[0176] It cooled, immediately after creating the laminate like the example 10 using the resin stated in the example 17 example 3 (the melt viscosity property of resin is the same as the resin of an example 3). Water was put in the can created from this layered product, and the lid was rolled, fastened and processed. It wound around Table 3 with the condition at the time of the consistency of a layered product, and extruding for 150m/, and the time of can body shaping and ****, and the moldability at the time of bundle processing was shown in it. It was stabilized, and high speed extrusion was carried out, it was [a coat is possible] satisfactory to boiler barrel shaping and volume bundle processing, and especially abnormalities changed into the condition of the can after a pack.

[0177] It cooled naturally, after creating a laminate like an example 8 using the resin stated in the example of comparison 17 example 1. Water was put in the can created from this laminate, and the lid was rolled, fastened and processed. It is the example which changed the crystallization condition of the laminate resin layer of an example 16. It wound around Table 3 with the condition at the time of the consistency of a layered product, and extruding for 150m/, and the time of can body shaping and ****, and the moldability at the time of bundle processing was shown in it. It was stabilized, and although high speed extrusion was carried out and the coat was possible, exfoliation and a crack were looked at by the abbreviation moiety at the time of ***** cup shaping, and exfoliation of a coat arose in total in the first redrawing. Winding up processing was impossible.

[0178] It cooled naturally, after creating a laminate like an example 10 using the resin shown in example of comparison 18 table 3. Others were made to be the same as that of an example 17. It is an example except the polyfunctional component of an example 17. It wound around Table 3

with the condition at the time of the consistency of a layered product, and extruding for 150m/, and the time of can body shaping and ****, and the moldability at the time of bundle processing was shown in it. The thickness nonuniformity of the laminated wood which high speed extrusion was carried out, and few lug shakes were observed on the occasion of a coat, and was obtained is large. About twenty percent carried out body breaking that it is easy to produce a wrinkling and thickness deviation in the case of drum shaping. The neck wrinkling and the buckling were also generated and the flange crack of a metal base appeared here and there at the winding up time.

[0179] It cooled naturally, after creating a laminate like an example 10 using the resin stated in the example of comparison 19 example 3. Others were made to be the same as that of an example 17. It is the example which changed the crystallization condition of the laminate resin layer of an example 17. It wound around Table 3 with the condition at the time of the consistency of a layered product, and extruding for 150m/, and the time of can body shaping and ****, and the moldability at the time of bundle processing was shown in it. It was stabilized, and high speed extrusion was carried out and the coat was possible. Although it was convenient also to drum shaping, the resin exfoliation for a flange arose at the time of volume bundle processing. [0180] A test result etc. is shown in the following tables 1-4. In addition, polyfunctional constituent concentration was expressed with mol% in Tables 1-4.

[Table 1]

樹脂層組成・構成									
表層	下層								
	成分[II]			成分[III]	成分[IV]	成分比 [II]:[III]:[IV]	エステル 交換率 (%)	[η]	厚み 構成 (表層/ 下層)
	主成分	多官能 成分	多官能 成分濃						
実施例1 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.71	—
実施例2 (単層構成)	PET/EOBPA10	無し		(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.91	—
実施例3 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	—
実施例4 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.8	0.68	—
実施例5 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	7.5/7.5
実施例6 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	5.1	0.68	5/20
実施例7 (単層構成)	PET/ND12	PET/IA6	無し	PBT	PBA	70:24:6	3.2	0.68	5/20
比較例1 (単層構成)	PET	無し		(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.75	—
比較例2 (単層構成)	PET/IA12	無し		(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.62	—
比較例3 (単層構成)	PET/IA12	無し		(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.80	—
比較例4 (単層構成)	PET/EOBPA10	無し		(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.91	—
比較例5 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	—
比較例6 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	—
比較例7 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	30	0.94	—

(mol%)

(重量比)

押出し 樹脂 温度 (°C)	溶融特性など					押出し性能	
	溶融 粘度比 (R)	溶融 粘度 (poise) @1216/°C	溶融 張力 (g)	ダイ スウェル	多分 散度 (Mw/Mn)	最大 安定 ラミ速 度	備考
実施例1	270	4.5	784	0.61	1.62	4.5	150
実施例2	300	3.0	1106	0.48	1.33	3.1	150
実施例3	260	2.9	2080	0.60	1.97	4.0	150
実施例4	270	2.6	1120	0.32	1.55	3.0	120
実施例5	260	2.9	2080	0.60	1.87	3.5	150
実施例6	260	2.3	1215	0.25	1.33	2.6	100
実施例7	270	2.4	1008	0.22	1.35	2.8	100
比較例1	270	1.8	1947	0.00	1.18	2.4	>30
比較例2	280	0.7	677	0.00	1.22	2.5	30
比較例3	280	2.4	1812	0.01	1.23	2.6	50
比較例4	260	7.8	4513	1.52	1.40	3.1	50
比較例5	280	7.8	1135	0.20	1.70	3.9	>30
比較例6	300	8.8	421	0.00	1.24	3.7	80
比較例7	260	3.0	2000	0.48	1.64	3.2	80

ただし表中

PET/IA12	イソフタル酸12mol%共重合PET
PET/IA6	イソフタル酸6mol%共重合PET
PET/EOBPA10	ビスフェノールAエチレンオキシサイド付加物10mol%共重合PET
PET/ND12	ナフタレンジカルボン酸12mol%共重合PET
PBT	ポリブチレンテレフタレート
PBA	ポリブチレンアジベート
PEOH	ペンタエリスリトール

[0181]

[Table 2]

樹脂層組成・構成												
表層			下層									
ラミネート方法	組成	T _g	成分(I)			成分(II)	成分(III)	成分比 (I):(II):(III)	エステル 交換率	酸化防止剤		
			主組成	多官能 成分	多官能成分 濃度					種類	添加量	添加時の 処理
実施例8	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.7	A	0.2	異常なし
実施例9	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	2.1	A	1.2	異常なし
実施例10	直接押出し	PET/IA12 72	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.7	A	0.2	異常なし
実施例11	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.6	B	0.2	異常なし
実施例12	直接押出し	PET/IA12 72	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.6	B	0.2	異常なし
実施例13	キャスト・熱ラミ	PET/IA12 72	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.8	A	0.2	異常なし
実施例14	2軸延伸・熱ラミ	PET/IA12 72	PET/IA6	無し		PBT	PBA	70:24:6	5.1	A	0.1	異常なし
実施例15	2軸延伸・熱ラミ	PET/NDG12 83	PET/IA6	無し		PBT	PBA	70:24:6	3.2	A	0.1	異常なし
比較例8	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	(非フレンド系)		100:0:0	—			無し
比較例9	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	(非フレンド系)		100:0:0	—	A	0.2	異常なし
比較例10	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.4			無し
比較例11	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.5	C	0.3	着色・異常
比較例12	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.5	D	0.3	異常なし
比較例13	直接押出し	(単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	2.2	A	2.0	ゲル発生
比較例14	直接押出し	PET/AA10 34	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.7	A	0.2	異常なし
比較例15	2軸延伸・熱ラミ	PET/IA12 72	PET/IA6	無し		PBT	PBA	70:24:6	23.2	A	0.1	異常なし
比較例16	2軸延伸・熱ラミ	PET/IA12 72	PET/IA6	無し		PBT	PBA	20:64:16	4.8	A	0.1	異常なし

(wt%)

(wt%)

(wt%)

(wt%)

樹脂層組成・構成				評価項目など			
熱処理前熱処理後	厚み	構成	表面/下層	脱色加工結果	デント加工試験	密着試験	保存試験結果
実施例8	0.94	0.94	—	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例9	0.98	0.98	—	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例10	0.81	0.77	7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例11	0.85	0.80	7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例12	0.85	0.80	7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例13	0.79	0.78	7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例14	0.66	0.68	5/20	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例15	0.66	0.68	5/20	異常なし	◎	異常なし	異常なし
比較例8	0.71	0.62	—	異常なし	×	異常なし	エトキシ樹脂腐食
比較例9	0.70	0.68	—	異常なし	×	異常なし	エトキシ樹脂腐食
比較例10	0.94	0.45	—	異常なし	×	異常なし	エトキシ樹脂腐食
比較例11	—	—	—	—	—	—	—
比較例12	0.98	0.54	—	異常なし	×	異常なし	エトキシ樹脂腐食
比較例13	0.94	0.94	7.5/7.5	異常なし	—	異常なし	付着不可
比較例14	0.94	0.94	7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	内容物の味異常
比較例15	0.66	0.68	5/20	内面しわ	×	—	—
比較例16	0.70	0.70	5/20	異常なし	×	異常なし	密着部腐食

ただし表中

PET/IA12 イソフタル酸12mol%共重合PET
 PET/IA6 イソフタル酸6mol%共重合PET
 PET/EOBPA10 ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物10mol%共重合PET
 PET/NDG12 ナフタレンジカルボン酸12mol%共重合PET
 PBT ポリブチレンテレフタレート
 PBA ポリブチレンアジベート
 PEOH ペンタエリスリトール

酸化防止剤欄中、種類表記は以下を参照

- A Irganox1010(商品名 M=1177.7)
- B トコフェロール(M=430.7)
- C Distearyl3,3'-thiodipropionate
- D BHT

[0182]

[Table 3]

	表層	下層					厚み構成 (表層/下層)	
		成分(i)			成分(ii)	成分(iii)		成分比 [i]:[ii]:[iii]
		主組成	多官能成分	多官能成分濃度				
実施例16 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	(非ブレンド系)		100:0:0	—	
実施例17	PET/IA12	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	7.5/7.5
比較例17 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	(非ブレンド系)		100:0:0	—	
比較例18	PET/IA12	PET/IA12	無し		PBT	PBA	50:37.5:12.5	7.5/7.5
比較例19	PET/IA12	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	7.5/7.5
(重量比)								

	密度			生産性 @150mpm	缶刷 成形性	巻締め 加工性
	樹脂層密度 ρ (g/cc)	非晶密度 ρ_a (g/cc)	密度差 $\rho - \rho_a$			
実施例16	1.335	1.329	0.006	◎	◎	異常なし
実施例17	1.320	1.302	0.018	◎	◎	異常なし
比較例17	1.381	1.329	0.052	◎	剥離	—
比較例18	1.321	1.302	0.019	△	△	フランジ割れ
比較例19	1.355	1.302	0.053	◎	◎	剥離

[0183]

[Table 4]

積層体の複屈折			熱処理 条件	熱処理後の積層体の複屈折			平板デント ERV (mA)
$\Delta n1$	$\Delta n2$	$\Delta n3$		$\Delta n1$	$\Delta n2$	$\Delta n3$	
0.015	0.015	0.005	220°C × 3分	0.020	0.020	<0.005	0.025
0.030	0.035	0.005		0.040	0.045	<0.005	0.003
0.040	0.035	0.005		0.050	0.045	<0.005	0.002
			240°C × 3分	<0.005	<0.005	<0.005	0.045

◎デントERV試験

室温、室潤化にて、シリコンゴム上に平板(内面側)を接触させ、外面側に直径5/8インチの鋼球を置き1kgのおもりを40mm高さから落下した。その後、フィルムの割れを6.3Vで流れる電流値にて評価した。

◎構成:

- ・厚み構成比 (表層5 μ m/下層20 μ m)
- ・表層 成分(PET/I12)
- ・下層 (I)成分PET/I6 (II)PBT (III)PBA I:II:III=70:24:6
- ・積層体のフィルムのエステル交換率5.0%
- ・積層体のフィルムのIV0.64
- ・下層に対し0.1wt%の酸化防止剤(商品名 irganox1010)を添加

注)

PET/I12: イソフタル酸12mol%共重合PET
 PET/I6: イソフタル酸6mol%共重合PET
 PBT: ポリブチレンテレフタレート
 PBA: ポリブチレンアジペート

[0184]

[Effect of the Invention] According to this invention, in preparing the extrusion coat layer or heat adhesive film layer of polyester in bases, such as a metal, it became possible to, manufacture the lamination which was excellent in the perfection and adhesion of the homogeneity of covering, and covering, and was excellent in the moldability cheaply and at best [the yield] moreover at high speed by using the polyester which has a specific melt viscosity property. Moreover, by using the thing of a specific presentation as polyester, shock resistance and embrittlement especially dent-proof nature is improved notably and according to crystallization irrespective of heat treatment after the time of especially advanced spinning or ironing, or canning or canning

were controlled, and it became possible to offer the seamless container formed in the *****-polyester layered product by which the outstanding dent-proof nature is maintained, and the list from this layered product. Furthermore, by combining a specific anti-oxidant with the above-mentioned polyester, after receiving the heat history in an elevated temperature, dent-proof nature became possible [offering the seamless container formed in the polyester-metal layered product list improved notably from this layered product]. Of course, it is useful also as a packing material with this complex film general useful [the laminate material of this invention] also to manufacture of manufacture of a drawing cup usual from having the property which was excellent in the above, a can top, a crown, a cap, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.***** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which set the axis of abscissa as an axis of ordinate and eta 1216 for the melt viscosity ratio (R), and plotted relation with draw resonance about various polyester.

[Drawing 2] It is the sectional view showing an example of the cross-section structure of a lamination of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing other examples of the cross-section structure of a lamination of this invention.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the example of further others of the cross-section structure of a lamination of this invention.

[Drawing 5] It is the plot plan of the equipment for explaining manufacture of the lamination by the extrusion coat.

[Drawing 6] It is the plot plan of the equipment for explaining manufacture of the lamination by heat adhesion of a film.

[Drawing 7] It is the side-face sectional view showing the structure of the seamless can of this invention.

[Drawing 8] It is drawing for explaining drawing-cover-printing shaping of a lamination.

[Drawing 9] It is the sectional view showing an example of the flange of the seamless can of this invention.

[Drawing 10] It is the sectional view showing other examples of the flange of the seamless can of this invention.

[Drawing 11] It is the sectional view showing another example of the flange of the seamless can of this invention.

[Drawing 12] An example of a container which established the polyhedron wall which makes a quadrilateral a configuration unit side is shown, and (A) is [drawing of longitudinal section and (C of a top view and (B))] horizontal sectional views.

[Drawing 13] It is formed in the side face of the container of drawing 11 , an example of the configuration unit side of a polyhedron wall is shown, and (A) is the vertical cross section of the configuration unit side which a top view, (B), (C), and (D) change the radius of curvature of the hollow part, and is shown.

[Description of Notations]

- 1 Layered Product
- 2 Metal Base
- 3 Polyester Constituent Layer
- 4 Outside Coat
- 5 Layer of Primer for Adhesion
- 6 Surface Resin Layer
- 11 Metal Plate
- 12 Heating Apparatus
- 13 Lamination Roll
- 14 Die Head
- 15 Thin Film of Polyester Constituent

16 Layered Product
18 Tank for Cooling
19 Guide Idler
20 Pars Basilaris Osis Occipitalis
21 Seamless Can
22 Side-Attachment-Wall Section
23 Neck Section
24 Flange
30 Last Diaphragm Cup
31 Attachment Component
32 Redrawing-Cover-Printing Dice
33 Redrawing-Cover-Printing Punch
34 Flat-Surface Section
35 Operation Corner Section
36 Approach Section
37 Curvature Section
38 Land
39 Recess
40 Peripheral Face
41 Curvature Corner Section
42 Annular Base
50 Seamless Can
51 Pars Basilaris Osis Occipitalis
52 Side-Attachment-Wall Section
53 Flange Formation Section
60 Container
61 Configuration Unit Side
62 Boundary Ridgeline
63 Intersection Crotched Portion
65 Part between Intersection Crotched Portions
66 Side-Attachment-Wall Section
67 Lock Out Pars Basilaris Osis Occipitalis
68 Lid

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

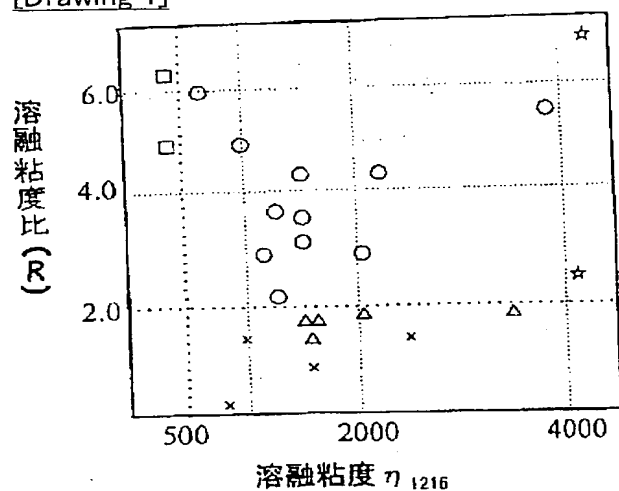
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

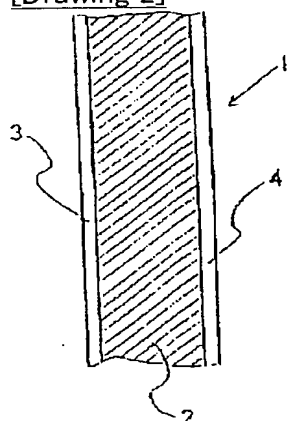
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

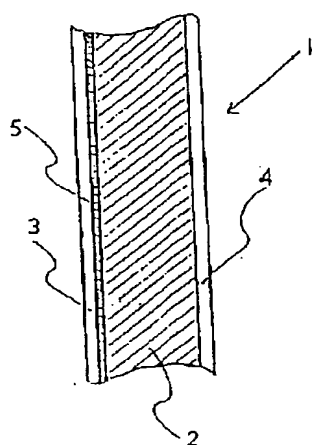
[Drawing 1]



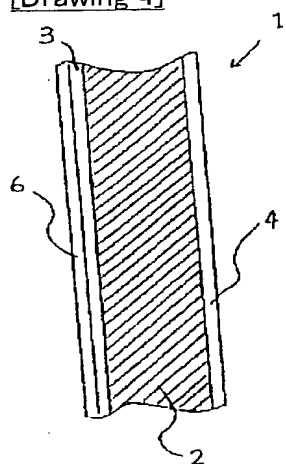
[Drawing 2]



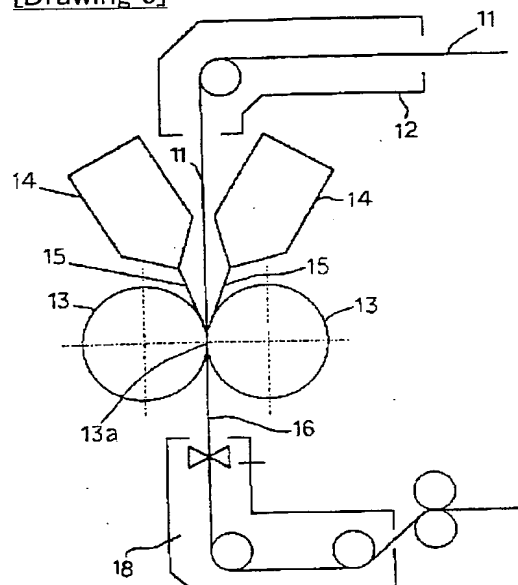
[Drawing 3]



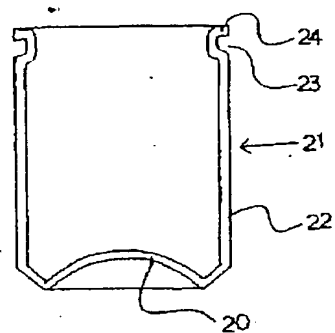
[Drawing 4]



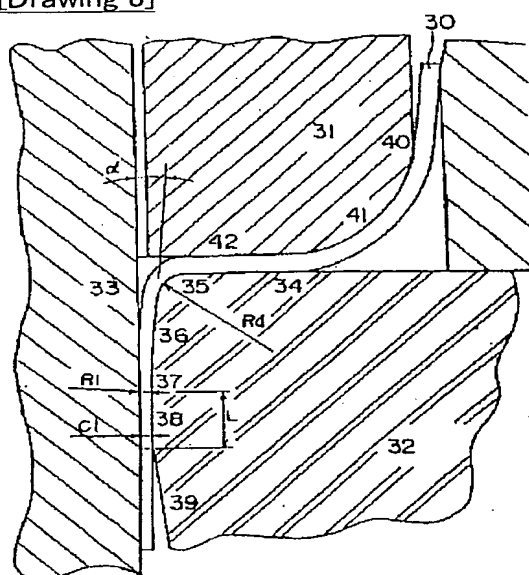
[Drawing 5]



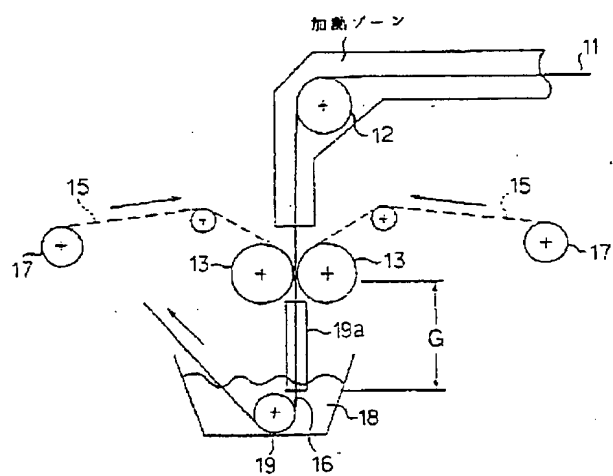
[Drawing 7]



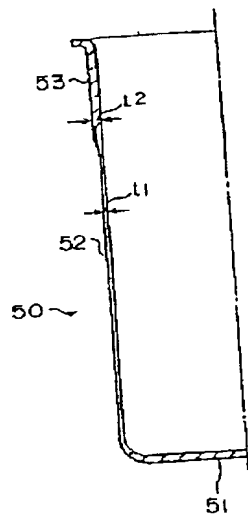
[Drawing 8]



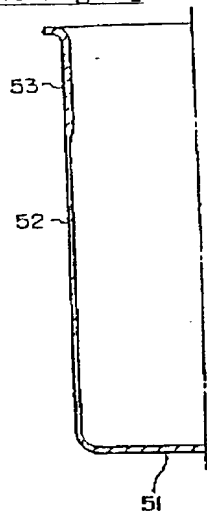
[Drawing 6]



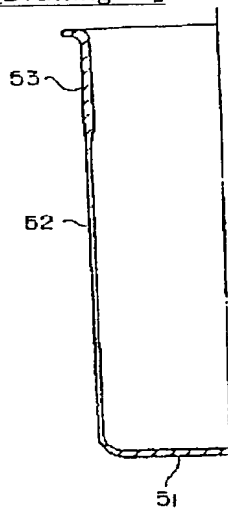
[Drawing 9]



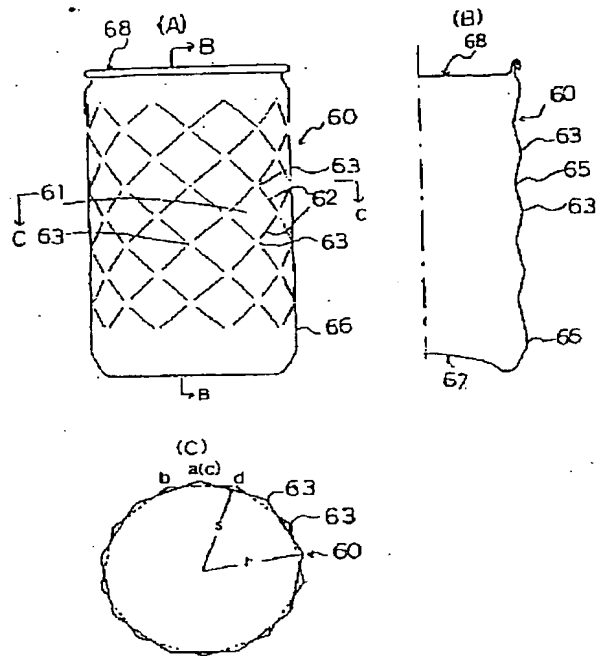
[Drawing 10]



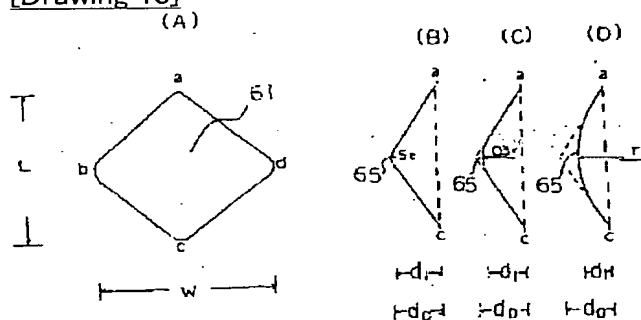
[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-86308

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
B 2 9 C 47/02		B 2 9 C 47/02
B 2 9 D 9/00		B 2 9 D 9/00
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08 1 0 4 A
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 1/00 B
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-194455	(71) 出願人	393018613 岸本 昭 神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目28番 6号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月18日	(72) 発明者	中牧 憲一郎 神奈川県横浜市旭区さちが丘25番地
(31) 優先権主張番号	特願平8-192567	(72) 発明者	毎田 知正 山口県下松市末武中725
(32) 優先日	平8(1996) 7月22日	(72) 発明者	鈴木 浩司 神奈川県横浜市旭区さちが丘25番地
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	丸橋 吉次 神奈川県横浜市港北区日吉本町6-35-5
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 郁男 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体及びそれを用いた容器

(57) 【要約】

【課題】 金属等の基体にポリエステルを主体とする樹脂層を設けるに当たって、上記の問題点を解消し、被覆の均一性、被覆の完全さ及び密着性に優れ且つ成形性や生産性にも優れたラミネート及びこのラミネートから成るシームレス缶を提供するにある。

【解決手段】 基体上にポリエステルを主体とする樹脂を積層したラミネートにおいて、前記樹脂層が、溶融押し時の温度において、下記式(1)

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216} \quad \cdots (1)$$

式中、 $\eta_{12.2}$ はポリエステルの押出温度における剪断速度12.2 sec⁻¹での溶融粘度であり、 η_{1216} はポリエステルの押出温度における剪断速度1216 sec⁻¹での溶融粘度である、で定義される溶融粘度比(R)が2.0以上の範囲にあり且つ η_{1216} が500ポイズ以上の範囲にあるものであり且つ前記樹脂層が溶融押しされた後、急冷されることを特徴とするラミネート。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上にポリエステルを主体とする樹脂を積層したラミネートにおいて、前記樹脂層が、溶融押出し時の温度において、下記式(1)

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{121.6} \quad \cdots (1)$$

式中、 $\eta_{12.2}$ はポリエステルの押出温度における剪断速度 12.2 sec^{-1} での溶融粘度であり、 $\eta_{121.6}$ はポリエステルの押出温度における剪断速度 121.6 sec^{-1} での溶融粘度である、で定義される溶融粘度比(R)が2.0以上の範囲にあり且つ $\eta_{121.6}$ が500ポイズ以上

の範囲にあるものであり且つ前記樹脂層が溶融押出しされた後、急冷されることを特徴とするラミネート。

【請求項2】 前記樹脂層が、溶融押出し時の温度において、0.2乃至1.5グラムの溶融張力を有するものである請求項1記載のラミネート。

【請求項3】 前記樹脂層が、溶融押出し時の温度において、1.3乃至2.0のダイスウェルを有するものである請求項1乃至2の何れかに記載のラミネート。

【請求項4】 前記樹脂層が、下記式(2)
 $d = Mw / Mn \quad \cdots (2)$
 式中、Mwは重量平均分子量であり、Mnは数平均分子量である。で定義される多分散度(d)が2.5以上であるものである請求項1乃至3の何れかに記載のラミネート。

【請求項5】 金属基体とポリエステルの主体とする樹脂層とから成るラミネートにおいて、前記樹脂層が、

(I)ポリエチレンテレフタレート・セグメントと、(II)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントと、(III)ブチレングリ

コールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントとを、合計量を100重量部として、I:I*

ここで、
 Hu : エチレンテレフタレート単位を主体とする結晶性ポリエステルの融解熱量 9200 (J/mol)
 R : 気体定数 $8.314 \text{ (J/(mol} \cdot \text{K))}$
 Tm : ブレンド物の融点(K)
 Tm0 : エチレンテレフタレート単位を主体とする結晶性ポリエステルの融点(K)。

で定義されるエステル交換率(E)が0.5乃至20%の範囲にあるものである請求項7に記載のラミネート。

【請求項9】 前記ブレンド物の固有粘度 $[\eta]$ が0.55以上である請求項7または8に記載のラミネート。

【請求項10】 ポリエステル組成物から成る樹脂層が金属基体上に直接押出しラミネートされている請求項1乃至9何れかに記載の製缶用ラミネート。

【請求項11】 ポリエステル組成物から成る樹脂層が未延伸のフィルムであり、金属基体上に熱接着されている請求項1乃至9何れかに記載の製缶用ラミネート。

【請求項12】 前記樹脂層におけるポリエステルの組成

2

* I:III = 30~80:8~63:2~42の重量比で含有するポリエステル乃至ポリエステル組成物から成り且つ該ポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を少なくとも一種類含有することを特徴とする請求項1記載のラミネート。

【請求項6】 金属基体とポリエステルの主体とする複層樹脂層とから成るラミネートにおいて、前記複層樹脂層の表面樹脂層のガラス転移点が 70°C 以上のポリエステル組成物から成り且つ前記複層樹脂層の地下樹脂層が、(I)ポリエチレンテレフタレート・セグメントと、(II)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントと、(III)ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントとを、合計量を100重量部として、I:II:III = 30~80:8~63:2~42の重量比で含有するポリエステル乃至ポリエステル組成物から成り且つ該ポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を少なくとも一種類含有することを特徴とする請求項1記載のラミネート。

【請求項7】 前記ポリエステル組成物がポリエチレンテレフタレート・セグメント(I)を主体とするポリエステルと、ポリエステル・セグメント(II)及びポリエステル・セグメント(III)を含む共重合ポリエステルとのブレンド物である請求項5または6記載のラミネート。

【請求項8】 前記ブレンド物中のポリエチレンテレフタレート・セグメント(I)を主体とするポリエステルが、下記式(3)

$$E = 100 \cdot [1 - \exp\{(Hu/R) \cdot (1/Tm0 - 1/Tm)\}] \quad \cdots (3)$$

物が、三官能以上の多塩基酸及び多価アルコールから成る群より選択された少なくとも一種の分岐乃至架橋成分を含有することを特徴とする請求項10または11に記載の製缶用ラミネート。

【請求項13】 ポリエステル組成物の密度と非晶密度の差が0.05以下であることを特徴とする請求項10乃至12の何れかに記載の製缶用ラミネート。

【請求項14】 請求項10乃至13の何れかに記載の製缶用ラミネートを加工して得られる少なくとも内面がポリエステル組成物で被覆された容器。

【請求項15】 ポリエステル組成物から成る樹脂層が二軸延伸されたフィルムであり、金属基体上に熱接着されている請求項1乃至9何れかに記載の製缶用ラミネート。

【請求項16】 前記ラミネートのポリエステルの組成物が、下記式(4)

$$\Delta n_1 \sim n = n_0 - n_t \quad \cdots (4)$$

n_0 はフィルムの最大配向方向の屈折率であり、 n_t は

フィルムの厚み方向の屈折率である、で定義される複屈折(Δn)に関して、フィルムの表面側での値を Δn_1 、表層から金属板に至るフィルムの中間位置での値を Δn_2 、金属板に接する側での値を Δn_3 、とすると、 Δn_1 、または Δn_2 、の少なくとも一つが0.02以上であり且つ Δn_3 が Δn_1 、または Δn_2 、以下であることを特徴とする請求項15記載の製缶用ラミネート。

【請求項17】 請求項15又は16に記載の製缶用ラミネートを加工して得られる少なくとも内面がポリエステル組成物で被覆された容器。

【請求項18】 容器底部のポリエステル組成物層が、下記式(4)

$$\Delta n_1 \sim_3 = n_0 - n_c \quad \dots (4)$$

n_0 はフィルムの最大配向方向の屈折率であり、 n_c はフィルムの厚み方向の屈折率である、で定義される複屈折(Δn)に関して、フィルムの表面側での値を Δn_1 、表層から金属板に至るフィルムの中間位置での値を Δn_2 、金属板に接する側での値を Δn_3 、とすると、 Δn_1 、または Δn_2 、の少なくとも一つが0.02以上であり且つ Δn_3 が Δn_1 、または Δn_2 、以下であるものであることを特徴とする請求項17記載の容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属等の基体とポリエステル層とから成るラミネート及びこのラミネートから形成されたシームレス缶に関する。より詳細には、生産性が高く、被覆の均一性及び密着性に優れ、耐衝撃性(耐デント性)に優れ、特に高温での熱履歴を受けた後の耐デント性(耐熱デント性)に優れたラミネート並びにシームレス缶に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、側面無縫目缶(サイド・シームレス缶)としては、アルミニウム板、ブリキ板或いはティン・フリー・スチール板等の金属素材を、絞りダイスとポンチとの間で少なくとも1段の絞り加工に付して、側面縫目のない胴部と該胴部に、縫目なしに一体に接続された底部とから成るカップに形成し、次いで所望により前記胴部に、しごきポンチとダイスとの間でしごき加工を加えて、容器胴部を薄肉化したものが知られている。また、しごき加工の代わりに、再絞りダイスの曲率コーナ部で曲げ伸ばして側壁部を薄肉化することも既に知られている(特公昭56-501442号公報)。

【0003】また、側面無縫目缶の有機被覆法としては、一般に広く使用されている成形後の缶に有機塗料を施す方法の他に、成形前の金属素材に予め樹脂フィルムをラミネートする方法が知られており、特公昭59-34580号公報には、金属素材にテレフタル酸とテトラメチレングリコールとから誘導されたポリエステルフィルムをラミネートしたものをを用いることが記載されている。また、曲げ伸ばしによる再絞り缶の製造に際して、

ビニルオルガノゾル、エポキシ、フェノリクス、ポリエステル、アクリル等の被覆金属板を用いることも知られている。

【0004】ポリエステル被覆金属板の製造についても、多くの提案があり、例えば、特公昭59-34580号公報には、金属素材にテレフタル酸とテトラメチレングリコールとから誘導されたポリエステルフィルムをラミネートしたものを製缶に用いることが記載されている。

10 【0005】また、特開平5-4229号公報には、表面に二軸配向が残存しているポリエチレンテレフタレートより成る塗膜が記載され、更に特開平6-172556号公報には、固有粘度 $[\eta]$ が0.75以上のポリエステルフィルムを金属ラミネートに用いることが提案されている。

【0006】更に、特開平3-101930号公報には、金属板と、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルフィルム層と、必要により金属板とポリエステルフィルムとの間に介在する接着プライマー層との積層体から成り、該ポリエステルフィルム層は、式

$$R_x = I_A / I_B$$

20 式中、 I_A はポリエステルフィルム表面に平行な、面間隔約0.34nm(CuK α X線回折角が24°から28°)の回折面によるX線回折強度、 I_B はポリエステルフィルム表面に平行な、面間隔約0.39nm(CuK α X線回折角が21.5°から24°)の回折面によるX線回折強度、で定義されるX線回折強度が0.1乃至1.5の範囲内にあり且つ結晶の面内配向の異方性指数が30以下であるフィルム層から成ることを特徴とする絞り缶用被覆金属板が記載されており、また、上記被覆金属板を絞り再絞り成形し、且つ再絞り成形に際して缶胴側壁部を曲げ伸ばしにより薄肉化して成る薄肉化絞り缶が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術に認められる提案は、成形前の金属素材に樹脂フィルムを施せばよく、通常の塗装処理のように、塗膜の焼き付け炉や塗料排ガスの処理施設が不要で、大気汚染がなく、また成形後の缶体に塗装処理を行わなくてもよいという利点を与えるものであるが、フィルムへの製膜性及び金属基体上への押し出しコート性能の点で、未だ改善されるべき余地がある。また、このラミネートを製缶等の用途に用いた場合、缶への成形性及び缶の諸特性、特に耐衝撃性(耐デント性)、熱履歴後の耐衝撃性、耐腐食性及び巻締性乃至密封性等の点で改善されるべき余地がある。

40 【0008】即ち、一般の金属-樹脂積層体においては、金属基体上に樹脂を押し出しコートすることが広く行われているが、ポリエステルの場合にもこの押し出しコート法が適用できれば、製膜及び延伸に伴う作業やそのためのコストを低減できることが期待できる。

【0009】しかしながら、金属-ポリエステル積層体、特にシームレス容器形成用の積層体においては、製造工程上種々の熱処理を受けるが、この熱処理に際して未延伸、即ち未配向のポリエステルが熱結晶化（白化-ラメラの生成）する傾向があり、被覆が脆くなり、加工性が損なわれるという問題を生じる。積層体のポリエステルを分子配向状態に維持しておけば、熱処理の際の粗大結晶（球晶）生成が防止されるので、これが、積層用に分子配向されたポリエステルフィルムを用いる理由である。

【0010】また、熱可塑性樹脂を基材上に押出しラミネートして積層体を製造する方法としては押出し機とTダイを用いるいわゆるTダイ法が知られているが、ポリエステル樹脂をTダイ法でラミネートしようとする、押出し機およびダイ内部での不安定流動や、Tダイを出てからの張力不足に起因する耳ふれや蛇行現象を生起するいわゆるドローレゾナンス現象を起こし、均一な膜厚が得られにくく、また、耳ふれした両端部をトリミングする必要があることから歩留まりが悪いなどの問題点があった。これらの現象は、樹脂の引き取り速度を上げていったときに特に起こりやすく、ポリエステル樹脂の高速ラミネーションを非常に困難にしている。また、ポリエステル樹脂は熱劣化による減粘を起こしやすいため、甚だしい場合にはTダイから滴下するような場合もある。同様の問題は、ラミネートの形成に未延伸のキャストフィルムを使用する場合にも、また二軸延伸フィルムを使用する場合にも、フィルム成形段階で同様に生じる。

【0011】また、ラミネートを実際の缶詰製品に適用した場合に要求される実用的な耐衝撃性として、耐デント性と呼ばれるものがある。これは、缶詰製品を落下して、或いは缶詰製品同士が相互に衝突して、缶詰製品に打痕と呼ばれる凹みが生じた場合にもなお、被覆の密着性やカバレッジが完全に保たれることが要求されるという特性である。即ち、デント試験で被覆が剥離し或いは被覆にピンホールやクラックが入る場合には、この部分から金属溶出や孔食による漏洩等を生じて、内容物の保存性を失うという問題を生じるのである。

【0012】次に、缶詰用缶の場合、被覆への熱処理の影響を避けることができない。即ち、缶の外面に内容物等を表示する印刷を施すのが普通であり、印刷インクを焼き付けるための加熱の影響が、ポリエステルフィルムに生じる。また、実際の製缶においては、樹脂被覆の歪み除去安定化等を目的として、缶の加熱が行われる場合もあり、この加熱によるポリエステルへの影響も無視できない。ポリエステルは、加熱により結晶化と同時に熱劣化、即ち分子量が低下する傾向があり、これにより耐デント性が低下し、金属基体との密着性低下或いは被覆性低下やネックイン加工、巻締加工等の際の加工性が低下する。

【0013】従って、本発明の目的は、金属等の基体にポリエステルを主体とする樹脂層を設けるに当たって、上記の問題点を解消し、被覆の均一性、被覆の完全さ及び密着性に優れ且つ成形性や生産性にも優れたラミネート及びこのラミネートから成るシームレス缶を提供するにある。

【0014】本発明の他の目的は、耐衝撃性、特に耐デント性が顕著に改善され、特に高度の絞り加工或いはしごき加工や製缶時或いは製缶後の熱処理にもかかわらず、結晶化による脆化や樹脂の熱劣化が抑制され、優れた耐デント性が維持される金属-ポリエステル積層体、並びにこの積層体から形成されたシームレス容器を提供するにある。

【0015】本発明の更に他の目的は、高温での熱履歴を受けた後の耐デント性が顕著に改善されたポリエステル-金属積層体並びにこの積層体から形成されたシームレス容器を提供するにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基体上にポリエステルを主体とする樹脂を積層したラミネートにおいて、前記樹脂層が、熔融押し時の温度において、下記式(1)

$$R = \eta_{12,2} / \eta_{12,16} \quad \dots (1)$$

式中、 $\eta_{12,2}$ はポリエステルの押し温度における剪断速度 $12 \cdot 2 \text{ sec}^{-1}$ での熔融粘度であり、 $\eta_{12,16}$ はポリエステルの押し温度における剪断速度 $12 \cdot 16 \text{ sec}^{-1}$ での熔融粘度である、で定義される熔融粘度比(R)が2.0以上の範囲にあり且つ $\eta_{12,16}$ が500ポイズ以上の範囲にあるものであり且つ前記樹脂層が熔融押しされた後、急冷されることを特徴とするラミネートが提供される。本発明の上記ラミネートにおいて、

1. 前記樹脂層が、熔融押し時の温度において、0.2乃至1.5グラムの熔融張力を有するものであること、
2. 前記樹脂層が、熔融押し時の温度において、1.3乃至2.0のダイスウェルを有するものであること、
3. 前記樹脂層が、下記式(2)

$$d = Mw / Mn \quad \dots (2)$$

式中、Mwは重量平均分子量であり、Mnは数平均分子量である、で定義される多分散度(d)が2.5以上であるものであること、が好ましい。

【0017】本発明によればまた、金属基体とポリエステルを主体とする樹脂層とから成るラミネートにおいて、前記樹脂層が、(I)ポリエチレンテレフタレート・セグメントと、(II)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントと、(III)ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントとを、合計量を100重量部として、I:II:III=30~80:8~63:2~42の重量比で含有するポリエステル乃至ポリエステ

ル組成物から成り且つ該ポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を少なくとも一種類含有することを特徴とするラミネートが提供される。

【0018】本発明によれば更に、金属基体とポリエステルを主体とする複層樹脂層とから成るラミネートにおいて、前記複層樹脂層の表面樹脂層のガラス転移点が70℃以上のポリエステル組成物から成り且つ前記複層樹脂層の下地樹脂層が、(I)ポリエチレンテレフタレート・セグメントと、(II)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントと、(III)ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステルセグメントとを、合計量を100＊

$$E = 100 \cdot [1 - \exp\{(Hu/R) \cdot (1/Tm0 - 1/Tm)\}] \cdots (3)$$

ここで、

Hu : エチレンテレフタレート単位を主体とする結晶性ポリエステルの融解熱量9200 (J/mol)

R : 気体定数8.314 (J/(mol・K))

Tm : ブレンド物の融点 (K)

Tm0 : エチレンテレフタレート単位を主体とする結晶性ポリエステルの融点 (K)。

で定義されるエステル交換率(E)が0.5乃至20%の範囲にあるものが特に好ましい。また、ブレンド物の $[\eta]$ が0.55以上であることが特に好ましい。

【0020】本発明によれば、前記ラミネートを加工して得られ、少なくとも内面がポリエステル組成物で被覆された容器が提供される。

【0021】

【発明の実施形態】

【作用】本発明では、ポリエステルのダイスを通して溶融押出し、これを直接、或いは一旦フィルムに成形した後、金属等の基体にラミネートするが、このポリエステルとして、前記式(1)の溶融粘度比(R)が2.0以上であり、且つ剪断速度 1216 sec^{-1} での溶融粘度 η_{1216} が500ポイズ以上のポリエステルを選択することにより、ドローレゾナンス現象を抑制し、均一な膜厚で且つ被覆欠陥がなくしかも基体との密着性に優れたラミネートを、高い歩留まりをもって、しかも100m/min以上という高速度で安定して製造することができる。

【0022】本発明において、剪断速度 1216 sec^{-1} での溶融粘度(η_{1216})を問題としているのは、押出機やダイス内部では、高剪断速度でポリエステルの溶融押出が行われており、この高剪断速度の一基準値として上記剪断速度を採用している。また、前記式(1)の溶融粘度比(R)は、高剪断速度 1216 sec^{-1} での溶融粘度と低剪断速度 12.2 sec^{-1} での溶融粘度との比であって、剪断速度の範囲として100倍の範囲をとったものであるが、この比はポリエステル溶融流動体の

＊重量部として、I:II:III = 30～80:8～63:2～42の重量比で含有するポリエステル乃至ポリエステル組成物から成り且つ該ポリエステル乃至ポリエステルの分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を少なくとも一種類含有することを特徴とするラミネートが提供される。

【0019】前記ポリエステル組成物がポリエチレンテレフタレート・セグメント(I)を主体とするポリエステルと、ポリエステル・セグメント(II)及びポリエステル・セグメント(III)を含む共重合ポリエステルとのブレンド物であることが好ましく、この場合、前記ブレンド物中のポリエチレンテレフタレート・セグメント(I)を主体とするポリエステルが、下記式(3)

非ニュートニアン性を示すものである。即ち、ニュートニアン性流体の場合、溶融粘度比(R)は1.0であるが、ニュートニアン流体からのずれが大きくなるに従って、この溶融粘度比(R)は1に比べて大きな値をとるようになる。

【0023】一般に、ドローレゾナンス現象を抑制するためには、安定した流動性を持ち、溶融張力の大きい樹脂を用いることが有効であるが、ポリエステルでは溶融張力の増大は粘度の著しい上昇を伴うことから、通常の押出し機では押出し自体が不能となる場合が多く、高速押出しは不可能であった。押出し温度を上げて押出し可能にした場合、樹脂の減粘・張力減少などから、前述のドローレゾナンス現象やダイスからの溶融樹脂の滴下を引き起こし、高速ラミネーションを行うことはできない。

【0024】これに対して、本発明においては、前述した溶融粘度特性に関連して、剪断速度の大きい押出し機内部においては、ポリエステル溶融物が低粘度に維持されて低負荷で押出しが可能となると共に、ダイスから解放された後は剪断が掛からず粘度上昇し溶融張力も増大するため、樹脂のタレやドローレゾナンス現象が抑制される。また流路内やダイス内部では、ポリエステル溶融物は非ニュートン流動特性を持つため、不安定流動を生じにくく、この点でもドローレゾナンス現象の発生が抑制されるものである。

【0025】従来、金属-ポリエステル積層体の製造に使用されているポリエステルの溶融粘度比(R)は1或いはその前後の値をとるものであり、このようなポリエステルを押出コートで基体上にラミネートすると、後述する比較例に示すとおり、耳ふれを発生する。耳ふれは高速になるほど激しくなるため、高速押出しを行うことはできない。

【0026】これに対して、本発明によれば、溶融粘度比(R)及び η_{1216} を上記範囲に設定することにより、後述する実施例に示すとおり、耳ふれや滴下の発生を完全に抑制しながら、100m/min以上の高速でのラ

ミネートが可能となるのである。添付図面の図1は、種々のポリエステルについて、熔融粘度比(R)を縦軸及び η_{1216} を横軸として、ドローレゾナンスとの関係をプロットしたグラフであり、ドローレゾナンスを防止する上で、本発明で規定した熔融粘度特性を有することが重要であることが了解される。

【0027】本発明に用いるポリエステルにおいて、剪断速度 1216 sec^{-1} における熔融粘度(η_{1216})は500ボイズ以上であることが必要であり、これ以下ではダイスからの熔融樹脂の滴下を生じて製膜できない。またその上限は押出し機の性能に依存するが、一般に押出し機の過度の負荷を軽減させ、メルトフラクチャーの発生を防止するためには、上記 η_{1216} は4000ボイズ以下であることが望ましい。一方、熔融粘度比(R)は2.0以上であることが必要である。

【0028】前記樹脂層はまた、熔融押出し時の温度において、0.2乃至1.5グラムの熔融張力を有するものであることが好ましく、熔融張力が上記範囲よりも低い場合には、ドローレゾナンス(耳ふれ)が発生する傾向があり、一方熔融張力が上記範囲よりも高い場合には、高速下で膜切れが発生する傾向がある。前記樹脂層は更に、熔融押出し時の温度において、1.3乃至2.0のダイスウェルを有するものであることが好ましく、熔融張力にも関係するが、ダイスウェルが上記範囲よりも小さい場合には、ドローレゾナンス(耳ふれ)が発生する傾向があり、一方ダイスウェルが上記範囲よりも大きい場合には、高速下で膜切れが発生する傾向がある。

【0029】前記樹脂層はまた、下記式(2)

$$d = M_w / M_n \quad \cdots (2)$$

式中、 M_w は重量平均分子量であり、 M_n は数平均分子量である、で定義される多分散度(d)が2.5以上であるものであることが好ましく、多分散度(d)が上記の範囲内にあれば、安定した押出性が確保される。

【0030】本発明によれば、製膜時或いはラミネート時のドローレゾナンス現象が解消されるため、利用できる膜幅が広く、膜の歩留まりがよく、また製膜時或いはラミネート時の生産性に優れるという利点がある。また、押出時のネックインが小さいため、膜のトリミング幅が小さくて済み、利用できる膜幅が広く、歩留まりがよくなると共に、膜の平面性も優れたものとなる。このため、本発明によると、被覆の均一性及び被覆の完全さに優れたポリエステル被覆層が形成される。本発明によるラミネートのポリエステル被覆層は、金属等の基体との密着性に優れ且つ容器等への成形性にも優れている。

【0031】本発明では、上記の通り、特定の熔融粘度特性のポリエステル乃至ポリエステル組成物を熔融押出することが重要であるが、それと同時に押出物を急冷することが重要である。即ち、押出後に樹脂を急冷することにより、粗大結晶の生成を抑制し、ラミネートの容器への成形やフィルムの二軸延伸加工に際して、優れた成

形性が保持される。

【0032】本発明の押出加工によるラミネートのポリエステル被覆層の密度と非晶密度の差は、0.05以下という特徴がある。ここで上記密度の関係式は、下記式 $\rho - \rho_a \leq 0.05$

式中、 ρ はポリエステル被覆層の密度勾配管法で測定される密度であり、 ρ_a は上記ポリエステル被覆層を融点より30℃高い温度で3分間保持し、次いで液体窒素中で急冷して作成した非晶試料の密度である。で表される。

【0033】本発明のラミネートでは、ポリエステル被覆層の密度が、上記の範囲に抑制されているため、その構造は非晶に近く、金属等の基体に対する密着性が向上し、且つ絞りや絞りーしごきに対する加工性が向上しているものと認められる。

【0034】本発明のラミネートを絞り成形或いは絞りーしごき成形、接着或いは溶接による缶胴成形加工に付すると、優れた加工性、耐衝撃性(耐デント性)、耐腐食性及び耐熱性を有する容器が得られる。即ち、絞り成形或いは絞りーしごき成形加工によるシームレス容器の側壁部(胴部)のポリエステル層は、容器軸方向に一軸配向され、優れた配向結晶性を有することにより、耐衝撃性に優れており、また腐食成分に対するバリアー性に優れている。

【0035】本発明では、金属基体に積層されるポリエステルとして、(I)ポリエチレンテレフタレート・セグメントと(II)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメントと(III)ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメントとを、合計量を100重量部として、I:II:III=30~80:8~63:2~42の重量比で含有するポリエステル乃至ポリエステル組成物を用いることが好ましく、積層体に優れた加工性、耐衝撃性(耐デント性)、耐腐食性及び耐熱性を付与することができる。これらの特性は、金属基体-ポリエステル積層体を絞りー再絞り加工或いは絞りーしごき加工等に付して、シームレス缶を製造するときに極めて重要な特性である。

【0036】本発明に使用するポリエステルにおいて、上記エチレンテレフタレート・セグメント(I)は、形成される被覆に機械的強度や剛性及び耐熱性を付与する成分であり、一方ポリエステル・セグメント(II)及び(III)は形成されるポリエステル被覆のガラス転移温度を低下させると同時に結晶化速度を速くし、微細結晶を生成するとともに、ポリエステル被覆層の加工性を向上させ、さらに缶の用途に適用した際の耐デント性を向上させる成分であり、これらを組み合わせて用いることにより、耐熱性を低下させることなく、耐衝撃性の向上が得られる。

【0037】即ち、ポリエステル・セグメント(II)及

びポリエステル・セグメント (III) を同時に組み込むことによって、デント試験後の金属露出を著しく抑制できる。

【0038】本発明のポリエステル乃至ポリエステル組成物は、前述した重量比の組成を有することも重要であり、ポリエステル・セグメント (I) の量が80重量部よりも多いときには、ポリエステル組成物の耐衝撃性が本発明の範囲内にある場合に比して低下する傾向があり、一方ポリエステル (I) の量が30重量部よりも少ないときには、ポリエステル組成物の耐熱性が本発明の上記範囲内にある場合に比して低下する傾向があり、更にフィルムが工具に粘着したりする成形上の問題があり、いずれも好ましくない。

【0039】また、ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメント (II) の量が63重量部よりも多いときや、ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメント (III) の量が42重量部よりも多いときには、耐衝撃性が本発明の場合に比して低下する傾向があり、特にシームレス缶にしたとき、衝撃を受けた際の金属露出 (ERV) が大きくなる。また、ポリエステル・セグメント (II) の量が8重量部よりも少ないときや、ポリエステル・セグメント (III) の量が2重量部よりも少ないときには、耐衝撃性能がやはり本発明の場合に比して低下する傾向があり、特にシームレス缶にしたとき、衝撃を受けた際の金属露出 (ERV) が大きくなり、耐衝撃性に関してポリエステル・セグメント (II) 及び (III) の量には最適範囲がある。

【0040】本発明においては、ポリエステル組成物が (I) エチレンテレフタレート・セグメントを主体とするポリエステルと、ポリエステル・セグメント (II) 及びポリエステル・セグメント (III) を含む共重合ポリエステルとのブレンド物であることが、耐熱性の点で、特に好ましい。たとえば同じ成分比であっても、これら三者が共重合ポリエステル中に存在する場合には、その融点が低下する傾向があるが、上記のブレンドの形で用いることにより、被覆の耐熱性が向上する。

【0041】本発明では、上記ブレンド物中の成分 (I)、即ちエチレンテレフタレート系結晶性ポリエステルの前記式 (3) に示すエステル交換率が0.5~20%の範囲にあることが好ましい。

【0042】エステル交換率を求める前記式 (3) は、一般に知られているフローリーの式を基にしたものであり、ブレンド物中のエステル交換反応の程度と、エチレンテレフタレート主体の結晶性ポリエステル (I) の融点降下との間に一定の関係があることに基づいて、求められるものである。即ち、ポリエステル (I) の融点降下が全く生じていない場合、式 (3) 左辺の $1/T_m0 - 1/T_m$ の値は0となり、エステル交換率Eはゼロ%となる。融点降下の程度が大きくなると、 $1/T_m0 -$

$1/T_m$ の値は負でその絶対値が大きくなり、エステル交換率Eは大きな値となる。

【0043】本発明の好適な態様では、上記エステル交換率が0.5乃至20%の範囲にあることが、衝撃後の耐食性に関して重要である。即ち、エステル交換率が0.5%を下回る場合には、両成分のブレンドが不十分で、満足すべき物性のフィルムを得ることができない。一方、エステル交換率が20%を上回ると、樹脂の製膜性、ラミネートの加工性、被覆の耐熱性、成形容器の諸物性に悪影響を及ぼす。即ち、ポリエステルの溶融押出時に、エステル交換率が高すぎると、製膜時のネックインが大きくなり、Tダイ幅に対して樹脂の膜幅が小さくなる傾向がある。また、ネックインの増大に伴い、全体の膜幅だけでなく、製品として利用できる平坦厚みの幅も減少する傾向がある。また、金属とラミネートされた状態においても、エステル交換率が高すぎると、ラミネートの加工性に悪い影響を与える。更に、容器の状態でも、耐デント性、即ち、衝撃後の耐食性が著しく低下する。この理由は、次の通りと考えられる。ブレンド物は海一島構造の二相構造を有しており、本願ではポリエチレンテレフタレート主体のポリエステル (I) 成分とブチレングリコールと芳香族酸あるいは脂肪族酸から誘導されたポリエステル (II) 成分および (III) 成分に相当する。(I) 成分は耐熱性に寄与し、(II) 成分および (III) 成分は被膜のガラス転移温度を低下させ、結晶化速度を速くすることにより熱処理後の耐衝撃性を向上する。エステル交換率が20%を越えると (I) 成分の耐熱性が損なわれると同時に、(II) 成分および (III) 成分のガラス転移温度の低下効果および結晶化速度を速くする効果が損なわれるために耐衝撃性が低下すると考えられる。これに対して、エステル交換率が上記範囲内にあるブレンド物の被覆層では、熱結晶化が抑制され、衝撃時のフィルム割れが防止され、優れた耐食性が維持されるものである。

【0044】本発明では、上記のポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を0.01乃至1.5重量部の範囲で含有させることが好ましく、これにより、高温での熱処理を受けた後での耐デント性を著しく向上させることができる。

【0045】即ち、金属-ポリエステル積層体を絞り成形して成るシームレス缶では、ポリエステル被覆層に歪みが残留しており、缶の耐久性や耐熱水性の点では、この歪みを高温での熱処理により除去することが望ましい。本発明で用いる特定のポリエステル乃至ポリエステル組成物は、それ自体耐デント性に優れたものではあるが、例えば240℃で3分間の熱処理を受けると、デント試験後の電流値 (金属露出の尺度) が十数mAという大きな値に達するのであり、この原因は、ポリエステルに著しい熱分解が生じるためである。

【0046】樹脂の熱分解防止のために、酸化防止剤を配合することは一般的であるが、例えば酸化防止剤として最も一般的な2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)を配合したのでは、熱処理時における熱分解防止も達成されず、デント試験後の電流値も依然として高いレベルである。これはBHTの分子量が小さく、比較的高温となるポリエステル溶融押出し条件では、その多くが揮発してしまい、熱処理時には十分な酸化防止効果が得られないことに起因する。

【0047】これに対して、分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を選択し、これを前記ポリエステル乃至ポリエステル組成物に配合すると、熱処理時における分解が完全に防止されると共に、デント試験後の金属露出を著しく低下させることができる。尚、使用する酸化防止剤を非イオウ系と限定しているのは、イオウ系の酸化防止剤では、添加したポリエステル組成物に着色や異臭が生じるためである。

【0048】本発明では、上記酸化防止剤を0.01乃至1.5重量部の限定された量で用いることも重要であり、上記範囲を下回ると所定の効果が得られなく、一方

上記範囲を上回ると、ポリエステルのゲル化を生じて被覆の平滑性が失われてシームレス缶への成形が困難となる傾向がある。

【0049】本発明の積層体及びシームレス容器において、上記ポリエステル・セグメント(I)(II)及び(III)を含有する酸化防止剤配合ポリエステル乃至ポリエステル組成物は、少なくとも、耐食性が問題となる缶内面側に設けるべきであり、これは単層で設けても、或いは多層で設けてもよい。後者の場合、酸化防止剤配合ポリエステル層を下地樹脂層として設け、この下地樹脂層の上に表面樹脂層として、ガラス転移温度70℃以上のエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルを設けるのが、加工性、耐食性、耐衝撃性、フレーパー保持性等の総合的見地から望ましい。このポリエステルの例としてエチレンテレフタレート/イソフタレート単位またはエチレンテレフタレート/ナフタレート単位のポリエステルが挙げられる。

【0050】本発明において、ポリエステルの主体とする層は、押出コートにより金属基体上に設けられていても、或いは二軸延伸フィルムで金属基体上に熱接着

果を享受できるという利点がある。

【0051】[ポリエステル]本発明に用いるポリエステル層は、前記式(1)で定義される溶融粘度比(R)が2.0以上の範囲にあり且つ η_{1216} が500ポイズ以上、特に500乃至4000ポイズの範囲にあるポリエステル乃至ポリエステル組成物である。本明細書において、ポリエステルとは、ホモポリエステルのみならず、共重合ポリエステルをも含む意味で使用されるものである。また、このポリエステル樹脂層は、溶融押出し時の温度において、0.2乃至1.5グラムの溶融張力及び1.3乃至2.0のダイスウェルを有し、前記式(2)で定義される多分散度(d)が2.5以上であることが好ましい。

【0052】上記ポリエステル乃至ポリエステル組成物は、被覆層の物性と溶融押出特性の点から、0.55以上の固有粘度 $[\eta]$ を有するのが望ましく、また、耐熱性や加工性と溶融押出特性の点から、160乃至270℃、特に200乃至250℃の範囲に少なくとも1つの融解ピークを有することが好ましい。

【0053】ポリエステルが誘導される酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、*P*- β -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の二塩基性芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、シクロヘキサジ酢酸等の脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ヘミメリット酸、1,1,2,2-エタントトラカルボン酸、1,1,2-エタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタントトラカルボン酸、ビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸等の多塩基酸等が挙げられる。勿論、これらは、単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0054】ポリエステルが誘導されるアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等のジオール類や、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ソルビトール、1,1,4,4-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンの多価アルコール等が挙げられる。勿論、これらは、単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0055】上記溶融粘度特性を有するポリエステルの適当な例として、ポリエステル主鎖中に3官能以上の多官能成分を導入して、分岐鎖或いは架橋鎖を形成したものであり、その具体例としては、(a)テレフタル酸

10

20

30

40

50

等の芳香族ジカルボン酸を主体とする二塩基酸、(b) エチレングリコール及び／またはブチレングリコールを主体とするジオール及び(c) 三官能以上の多塩基酸及び多価アルコールから成る群より選択された少なくとも1種の分岐乃至架橋成分から誘導されたポリエステル乃至ポリエステル組成物が挙げられる。三官能以上の多塩基酸及び多価アルコールとしては、前に例示したものが使用される。

【0056】三官能以上の多塩基酸及び多価アルコールビスフェノールの多官能成分は、ポリエステル乃至ポリエステル全体当たり0.05乃至3.0モル%、好ましくは0.1乃至3.0モル%含有されていることが好ましく、上記含有量よりも低いと、前述した熔融粘度特性を得ることが困難となる傾向があり、上記含有量よりも多いとポリエステルのゲル発生など熔融押出特性が低下したり、被覆層の機械的性質が低下する傾向がある。

【0057】本発明で好適に使用されるポリエステル乃至ポリエステル組成物は、(I) ポリエチレンテレフタレート・セグメントと(II) ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメントと(III) ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメントとを、合計量を100重量部として、I:II:III=30~80:8~63:2~42の重量比で含有する。

【0058】本明細書において、セグメントとは、通常使用されている意味、即ち、鎖状高分子の特性を統計的に表現する際に使用される高分子鎖中の最小単位である。前述した各ポリエステル・セグメントは、それぞれ固有の特性を示すものであることは、既に指摘したところであるが、これらの各ポリエステル・セグメントは、統計的に上記の組成比でポリエステル乃至ポリエステル組成物に含まれていればよく、その存在状態は特に問わない。例えば、ポリエステル相互のブレンド物でもよく、また共重合ポリエステルでもよい。

【0059】しかしながら、本発明においては、(I) エチレンテレフタレート・セグメントを主体とするポリエステル(A)と、ポリエステル・セグメント(II)及びポリエステル・セグメント(III)を含む共重合ポリエステル(B)とのブレンド物であることが好ましいので、以下この例について詳細に説明するが、本発明はこの場合に限定されない。

【0060】本発明で一方の成分として用いるエチレンテレフタレート系結晶性ポリエステル(A)は、エステル反復単位の大部分、80モル%以上をエチレンテレフタレート単位が占める結晶性ポリエステルが好適である。ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。

【0061】テレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、P-β-オキシエトキシ安

息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ヘミメリット酸、1,1,2,2-エタントラカルボン酸、1,1,2-エタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタントラカルボン酸及びビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸から成る群より選ばれた多塩基酸の少なくとも1種が好適である。共重成分としてイソフタル酸もしくはナフタレン2,6-ジカルボン酸を含むポリエステルは耐内容物性、内容物の香味保持性等に優れている。

【0062】ジオール成分は、エチレングリコールを主体とすることが好適であり、高速製膜性の点で特にベンタエリスリトールを含むことが好ましい。更に、本発明の本質を損なわない範囲で、それ以外のジオール成分、例えば、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジペンタエリスリトール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が含まれていてもよい。

【0063】用いるエチレンテレフタレート系結晶性ポリエステル(A)は、フィルム形成範囲の分子量を有するべきであり、溶媒として、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度 $[\eta]$ は0.5乃至1.5の範囲にあるのがよい。また、このポリエステル(A)の融点(T_m)は、200乃至280℃の範囲に、またガラス転移点(T_g)は、20乃至90℃の範囲にあるのがよい。

【0064】本発明で他方の成分として用いる共重合ポリエステル(B)は、(II) ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたエステル単位と(III) ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたエステル単位とを前記量比で含む共重合ポリエステルである。

【0065】エステル単位(II)を構成する芳香族二塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、P-β-オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられるが、テレフタル酸が好適である。

【0066】エステル単位(III)を構成する脂肪族二塩基酸成分としては、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ダイマー酸等をあげることができるが、T_gを低下する効果が大いことから長鎖の脂肪族二塩基酸が好ましく、工業的生産の見地から特にアジピン酸が好ましい。エステル単位(II)あるいはエステル単位(III)を構成する酸成分は、二塩基酸のみ

からなることが好適であるが、本発明の本質を損なわない範囲で二塩基酸以上の多塩基酸を含有していてもよい。

【0067】ジオール成分は、ブチレングリコールのみからなることが好適であるが、本発明の本質を損なわない範囲内で、ブチレングリコール以外のジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上を含有

【0068】この共重合ポリエステル(B)は、芳香族エステル単位(II)と脂肪族エステル単位(III)とを前記量比で含むことも重要であり、脂肪族エステル単位の含有量が上記範囲よりも少ないときには、耐衝撃性(耐デント性)の改善が不十分であり、一方上記範囲を上回ると、やはり耐衝撃性が低下し、更に被覆の耐熱性、加工性、腐食成分に対するバリアー性等が低下するようになる。

【0069】この共重合ポリエステル(B)も、フィルム形成範囲の分子量を有するべきであり、溶媒として、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度 $[\eta]$ は0.5乃至2.0の範囲にあるのがよい。また、共重合ポリエステル(B)の融点(T_m)は、120乃至230°Cの範囲に、またガラス転移点(T_g)は、-30乃至30°Cの範囲にあるのがよい。

【0070】本発明では、エチレンテレフタレート系ポリエステル(A)と上記の特定の共重合ポリエステル(B)とを前述した量比となるようにブレンドして使用する。混合は乾式混合で行っても、或いはメルトブレンドによって行ってもよい。

【0071】本発明で用いるポリエステル組成物は、エチレンテレフタレート系ポリエステル(A)と共重合ポリエステル(B)のブレンドであることに関連して、示差熱分析に付すると、エチレンテレフタレート系ポリエステル(A)に特有の融点(T_{m1})と、共重合ポリエステル(B)に特有の融点(T_{m2})とを示す。勿論、各ピークの高さは両成分の配合比に依存する。この事実

【0072】しかしながら、このポリエステル組成物は、後述するブレンドの条件によりエステル交換反応が進行し、エチレンテレフタレート系ポリエステル(A)は融点降下を生じる。ブレンド物中のエチレンテレフタレート系ポリエステルの融点(T_m)とブレンド前のエチレンテレフタレート系ポリエステルの融点(T_{m0})により前記式(3)で定義されるエステル交換率が、

0.5乃至20%の範囲にあるのが好ましい。

【0073】エチレンテレフタレートを主体とする結晶性ポリエステル樹脂(A)と、特定の共重合ポリエステル樹脂(B)とのブレンド物において、前述した範囲のエステル交換率に制御する方法としては、押し出し機の前工程にて、あらかじめ樹脂チップをブレンドし、樹脂温度、反応時間、湿度等を制御しながら混練してエステル交換率を制御する方法や、直接原料チップを押し出し機中に入れて押し出し機中の樹脂温度、滞留時間を制御する方法などがあり、いずれの方法を用いてもよいが、混練時の温度、時間はエステル交換反応において非常に重要なパラメーターである。ポリエステル樹脂の混練時の温度としては240°C~280°Cが一般的であるが、温度が高いとエステル交換反応は進みやすいが、逆に熱分解が始まり、結果的に分子量が低下する。また、混練時間は長いほどエステル交換率は上昇する。

【0074】混合乃至混練操作は、ブレンダーやヘンシェルミキサー等を用いて乾式混合を行った後、各種ニーダー或いは一軸乃至二軸の押出型熔融混練装置や射出機用混練装置を用いて、熔融混練を行うことができる。

【0075】(酸化防止剤)本発明に用いる酸化防止剤は、分子量400以上の酸化防止剤であり、これに限定されるものではないが、高分子フェノール系酸化防止剤、例えば、テトラキス[メチレン-3(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(分子量1177.7)、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン(分子量544.8)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(分子量775.2)、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル(分子量794.4)、1, 3, 5-トリリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*s*-トリアジン 2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン(分子量783.0)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](分子量586.8)、1, 6-ヘキサジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(分子量638.9)等を用いることができる。中でも特に、テトラキス[メチレン-3(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが好適である。

【0076】分子量400以上の酸化防止剤の他の例として、トコフェロール系酸化防止剤、例えば α -型、 β -型、 γ -型、 δ -型等のトコフェロールを挙げることができる。 α -トコフェロールが特に好適である。

【0077】これらの酸化防止剤は、前記ポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至

至1.5重量部の量で用いる。

【0078】勿論、このポリエステル組成物には、それ自体公知の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン（チタン白）等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方に従って配合することができる。

【0079】〔金属等の基体〕本発明では、ポリエステル層をラミネートすべき基体としては、金属板や金属箔、紙、他のプラスチックフィルム乃至シート等が挙げられる。これらの内でも金属板が好ましく、金属板として10は各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。

【0080】表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。好適な表面処理鋼板の一例は、電解クロム酸処理鋼板であり、特に10乃至200mg/m²の金属クロム層と1乃至50mg/m²（金属クロム換算）のクロム酸化物層とを備えたものであり、このものは塗膜密着性と耐腐食性との組合せに優れている。表面処理鋼板の他の例は、0.5乃至11.2g/m²の錫メッキ量を有する硬質ブリキ板である。このブリキ板は、金属クロム換算で、クロム量が1乃至30mg/m²となるようなクロム酸処理或いはクロム酸-リン酸処理が行われていることが望ましい。

【0081】更に他の例としては、アルミニウムメッキ、アルミニウム圧接等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。

【0082】軽金属板としては、所謂アルミニウム板の他に、アルミニウム合金板が使用される。耐腐食性と加工性との点で優れたアルミニウム合金板は、Mn:0.2乃至1.5重量%、Mg:0.8乃至5重量%、Zn:0.25乃至0.3重量%、及びCu:0.15乃至0.25重量%、残部がAlの組成を有するものである。これらの軽金属板も、金属クロム換算で、クロム量が20乃至300mg/m²となるようなクロム酸処理或いはクロム酸/リン酸処理が行われていることが望ましい。

【0083】金属板の素板厚、即ち缶底部の厚み（t_B）は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.100乃至0.500mmの厚みを有するのがよく、この内でも表面処理鋼板の場合には、0.10乃至0.30mmの厚み、また軽金属板の場合には0.15乃至0.40mmの厚みを有するのがよい。

【0084】金属箔としては、表面処理鋼箔や軽金属箔の内、厚みが0.005乃至0.120mmの範囲にあるものが使用される。この金属箔は所謂カップ容器を製造するのに有用である。

【0085】〔ラミネート及びその製造方法〕本発明の積層体の断面構造の一例を示す図2において、この積層体1は金属基体2と少なくとも内面側に位置するポリエステル組成物層3とから成っている。金属基体2には外面被膜4が形成されているが、この外面被膜4はポリエステル組成物層3と同様のものであってもよいし、また通常の缶用塗料や樹脂（ポリエステル）フィルム被覆であってよい。

【0086】積層体の断面構造の他の例を示す図3において、ポリエステル組成物層3と金属基体2との間に接着用プライマーの層5を設けている以外は、図2の場合と同様である。

【0087】積層体の断面構造の他の例を示す図4において、ポリエステル組成物層3を下地樹脂層とし、このポリエステル組成物層3の上にエチレンテレフタレート系ポリエステルの表面樹脂層6を設けている以外は図2の場合と同様である。

【0088】本発明に用いるポリエステル-金属ラミネートは、前記ポリエステル組成物を溶融状態で金属基体上に押出しコートして、熱接着させることにより製造することができる。また、別法として、予め製膜されたポリエステルフィルムを金属基体に熱接着させることによっても製造することができる。

【0089】本発明において、押出コートやフィルムの熱接着に使用するポリエステル層は、単層であっても、また多層の積層構造のものであってもよい。多層の場合、下地樹脂層が前述したブレンド物から成り、表面樹脂層が前述した80モル%以上のエチレンテレフタレート単位からなる共重合ポリエステルから成るのがよい。表面樹脂層は、70℃以上のガラス転移点（T_g）を有することが好ましい。

【0090】本発明に使用するポリエステル層の厚みは、全体として、2乃至100μm、特に5乃至50μmの範囲にあるのが金属の保護効果及び加工性の点でよい。多層の場合、ブレンド物層と、エチレンテレフタレート系ポリエステル層とは、96:4乃至4:96の厚み比を有するのがよい。

【0091】ポリエステル-金属ラミネートの押出コート法による製造方法を説明するための図5において、金属板11を必要により加熱装置12により予備加熱し、一対のラミネートロール13、13間のニップ位置13aに供給する。一方、ポリエステル組成物は、金属板の両側に配置された押出機のダイヘッド14、14を通して薄膜15、15の形に押し出し、ラミネートロール13と金属板11との間に供給され、ラミネートロール13により金属板11に圧着される。ラミネートロール13は、一定の温度に保持されており、金属板11にポリエステル組成物から成る薄膜15を圧着して両者を熱接着させると共に両側から冷却して積層体16を得る。一般に、形成される積層体16を更に冷却用水槽18等に

導いて、熱結晶化を防止するため、急冷を行う。

【0092】この押出コート法では、樹脂組成の選択とロールや冷却槽による急冷とにより、ポリエステル乃至ポリエステル組成物の層は、結晶化度が、低いレベル、非晶密度との差が0.05以下に抑制されているため、ついで行う絞り加工等に対する十分な加工性が保証される。勿論、急冷操作は上記例に限定されるものではなく、形成されるラミネートに冷却水を噴霧して、ラミネートを急冷することもできる。

【0093】金属基体に対するポリエステルの組成物の熱接着は、溶融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度

(T_1)は、一般に90℃乃至290℃、特に100℃乃至280℃の温度が適当であり、一方ラミネートロールの温度は10℃乃至150℃の範囲が適当である。

【0094】本発明において、積層体の製造に予め製膜されたポリエステルフイルムを使用することもできる。このフイルムは、上記ポリエステル組成物をT-ダイ法でフイルムに成形し、過冷却された未配向のキャストフイルムとする。この未配向のフイルムを熱接着に用いることもできるし、また、このキャストフイルムを公知の方法により、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフイルムを熱固定したものをラミネートの製造に用いることもできる。

【0095】ポリエステル系フイルムは一般に二軸延伸されているのが好ましい。二軸配向の程度は、X線回折法、偏光蛍光法、複屈折法、密度勾配管法密度等でも確認することができる。フイルムの二軸延伸の程度は、0.04乃至0.18の複屈折を有するものが適当である。フイルムの延伸は一般に80乃至130℃の温度で、面積延伸倍率が2.5乃至16.0、特に4.0乃至14.0となる範囲から、ポリエステルの種類や他の条件との関連で、複屈折が前記範囲となる延伸倍率を選ぶ。また、フイルムの熱固定は、130乃至240℃、特に150乃至230℃の範囲から、やはり前記条件が満足されるような熱固定温度を選ぶ。

【0096】一般に必要なでないが、接着用プライマーを用いる場合には、フイルムへの接着用プライマーとの密着性を高めるために、二軸延伸ポリエステルフイルムの表面をコロナ放電処理しておくことが一般に望ましい。コロナ放電処理の程度は、そのぬれ張力が44 dyne/cm以上となるようなものであることが望ましい。

【0097】この他、フイルムへのプラズマ処理、火炎処理等のそれ自体公知の接着性向上表面処理やウレタン樹脂系、変性ポリエステル樹脂系等の接着性向上コーティング処理を行っておくことも可能である。

【0098】ポリエステルフイルムを使用するラミネート方法を説明するための図6において、金属板11を加熱ロール12により用いるポリエステルの融点(T_m)以上の温度(T_1)に加熱し、ラミネートロール13、

13間に供給する。一方、ポリエステルフイルム15は、供給ロール17から巻きほぐされ、ラミネートロール13、13間に金属板11をサンドイッチする位置関係で供給される。ラミネートロール13、13は、加熱ロール12よりも若干低い温度(T_2)に保たれており、金属板11の両面にポリエステルフイルムを熱接着させる。ラミネートロール13、13の下方には、形成されるラミネート16を急冷するための冷却水18を收容した水槽が設けられており、この水槽中にラミネートを導くガイドローラ19が配置されている。ラミネートロール13、13と冷却水18との間には一定の間隔のギャップGを形成し、このギャップGに保温機構19aを設けて、一定の温度範囲(T_3)に保持し、ポリエステルの溶融相から固相への遷移状態において、配向の戻りによるフイルム厚み方向途中における二軸配向のピークが形成されるようにするのがよい。

【0099】金属板の加熱温度(T_1)は、一般に $T_m + 0^\circ\text{C}$ 乃至 $T_m + 100^\circ\text{C}$ 、特に $T_m + 0^\circ\text{C}$ 乃至 $T_m + 50^\circ\text{C}$ の温度が適当であり、一方ラミネートロール13の温度 T_2 は、70℃乃至180℃、特に80℃乃至150℃の範囲が適当である。上記の温度設定により、金属板上のポリエステルには、上記温度差に対応する温度勾配が形成され、この温度勾配は次第に消失するが、ポリエステルの表面側から金属板側への厚み方向途中の部分が、溶融相から固相への遷移状態において配向の戻り現象を生じる温度領域を十分な時間をかけて通過するようにする。このために、ラミネートロール通過後のラミネートを、保温域で保温するのが有効である。

【0100】ポリエステルフイルムと金属素材の間に所望により設ける接着プライマーは、金属素材とポリエステル組成物層との両方に優れた接着性を示すものである。密着性と耐腐食性に優れたプライマー塗料の代表的なものは、種々のフェノール類とホルムアルデヒドから誘導されるレゾール型フェノールアルデヒド樹脂と、ビスフェノール型エポキシ樹脂とから成るフェノールエポキシ系塗料であり、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを50:50乃至5:95重量比、特に40:60乃至10:90の重量比で含有する塗料である。接着プライマー層は、一般に0.01乃至10 μm の厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予め金属素材上に設けてもよい。

【0101】本発明におけるラミネートの製造は、上記の方法に限定されない。即ち、予め形成された延伸乃至未延伸のフイルムと金属基体等との間に、前述したポリエステル乃至ポリエステル組成物を溶融押出する、所謂サンドイッチラミネーションによっても、ラミネートを製造することができる。この手段は、非常に融点の異なる複数の樹脂や基材密着性に劣る樹脂を積層できる利点を有する。勿論、エチレンテレフタレート系高結晶性ポリエステルフイルムと、金属基体を前述したポリエステ

ルブレンド物の溶融物を介して積層するのにも有利に使用できる。

【0102】シームレス缶及びその製造 本発明のシームレス缶の一例を示す図7において、このシームレス缶21は前述したポリエステル-金属ラミネート1の絞り-再絞り加工による曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により形成され、底部20と側壁部22とから成っている。側壁部22の上端には所望によりネック部23を介してフランジ部24が形成されている。この缶21では、底部20に比して側壁部22は曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により積層体元厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように薄肉化されている。

【0103】本発明のシームレス缶は、上記のポリエステル-金属ラミネートをボンチとダイスとの間で、有底カップに絞り-深絞り成形し、深絞り段階で曲げ伸ばし或いは更にしごきによりカップ側壁部の薄肉化を行なうことにより製造される。即ち、薄肉化のための変形を、缶軸方向（高さ方向）の荷重による変形（曲げ伸ばし）と缶厚み方向の荷重による変形（しごき）との組み合わせでしかもこの順序に行う。曲げ伸ばしはエチレンテレフタレート単位のc軸方向への分子配向を与え、一方しごきはエチレンテレフタレート単位の本ゼン面のフィルム面に平行な分子配向を与える。

【0104】本発明のシームレス缶は、上記のポリエステル-金属ラミネートを有底カップに絞り成形或いは更に深絞り成形することにより得られ、好ましくは、この深絞り段階で曲げ伸ばし或いは曲げ伸ばしとしごきを行うことによりカップ側壁部の薄肉化を行なう。

【0105】例えば、深絞り曲げ伸ばし成形（絞り-曲げ伸ばし再絞り成形）によれば、被覆金属板から成形された前絞りカップを、このカップ内に挿入された環状の保持部材とその下に位置する再絞りダイスとで保持する。これらの保持部材及び再絞りダイスと同軸に、且つ*

$$RI = \frac{tB - tW}{tB} \times 100 \quad \dots (6)$$

式中、tBは素板厚であり、tWは側壁部の厚みであるで定義されるリダクション率RIが20乃至95%、特に30乃至85%の厚みになるように薄肉化することが好ましい。

【0111】絞り成形等に際して、被覆金属板或は更にカップに、各種滑剤、例えば流動パラフィン、合成パラフィン、食用油、水添食用油、パーム油、各種天然ワックス、ポリエチレンワックスを塗布して成形を行うのがよい。滑剤の塗布量は、その種類によっても相違するが、一般に0.1乃至10mg/dm²、特に0.2乃至5mg/dm²の範囲内にあるのがよく、滑剤の塗布は、これを溶融状態で表面にスプレー塗布することにより行われる。

【0112】カップへの絞り成形性を向上させるため、

* 保持部材内を出入し得るように再絞りボンチを配置する。再絞りボンチと再絞りダイスとを互いに噛みあうように相対的に移動させる。

【0106】これにより、前絞りカップの側壁部は、環状保持部材の外周面から、その曲率コーナ部を経て、径内方に垂直に曲げられて環状保持部材の環状底面と再絞りダイスの上面とで規定される部分を通り、再絞りダイスの作用コーナ部により軸方向にほぼ垂直に曲げられ、前絞りカップよりも小径の深絞りカップに成形することができる。

【0107】この際、再絞りダイスの作用コーナー部の曲率半径(Rd)を、金属板素板厚(tB)の1乃至2.9倍、特に1.5乃至2.9倍の寸法とすることにより、側壁部の曲げ引張りによる薄肉化を有効に行うことができる。のみならず、側壁部の下部と上部とにおける厚みの変動が解消され、全体にわたって均一な薄肉化が可能となる。一般に、缶胴の側壁部を素板厚(tB)基準で80%以下の厚み、45%迄、特に40%迄の厚みに薄肉化することができる。

【0108】深絞り缶の場合、下記数式(5)

$$RD = \frac{D}{d} \quad \dots (5)$$

式中、Dは剪断したラミネート材の径であり、dはボンチ径である、で定義される絞り比RDは一段では1.1乃至3.0の範囲、トータルでは1.5乃至5.0の範囲にあるのがよい。

【0109】また再絞り或いは曲げ伸ばしでは、再絞りダイスの曲げ伸ばし加工部の後方にしごき加工部を配置して、側壁部に対してしごき加工を行うこともできる。

【0110】曲げ伸ばし或いは更にしごきにより、下記数式(6)

ポリエステル被覆絞りカップの温度を被覆樹脂のガラス転移点(Tg)以上、特に熱結晶化温度以下の範囲に予め設定加熱して、樹脂被覆層の塑性流動を容易にした状態で成形することが有利である。

【0113】成形後の内面側有機被覆金属製カップは、カップ開口部の耳の部分切断する、所謂トリミングを行った後、印刷工程に付する。このトリミング処理に先立って、成形後のカップを被覆樹脂のガラス転移点(Tg)以上で融点よりも低い温度に加熱して、被覆樹脂の歪みを緩和しておくことができる。この操作は、熱可塑性樹脂の場合特に被覆と金属との密着性を高めるために有効である。

【0114】ラミネートの絞り-しごき成形は、好適には次の手段で行われる。即ち、図8に示す通り、被覆金

属板から成形された前絞りカップ30は、このカップ内に挿入された環状の保持部材31とその下に位置する再絞り-しごきダイス32とで保持される。これらの保持部材31及び再絞り-しごきダイス32と同軸に、且つ保持部材31内を出入し得るように再絞り-しごきポンチ33が設けられる。再絞り-しごきポンチ33と再絞り-しごきダイス32とを互いに噛みあうように相対的に移動させる。

【0115】再絞り-しごきダイス32は、上部に平面部34を有し、平面部の周縁に曲率半径の小さい作用コーナー部35を備え、作用コーナー部に連なる周囲に下方に向けて径の減少するテーパ状のアプローチ部36を有し、このアプローチ部に続いて曲率部37を介して円筒状のしごき用のランド部(しごき部)38を備えている。ランド部38の下方には、逆テーパ状の逃げ39が設けられている。前絞りカップ30の側壁部は、環状保持部材31の外周面40から、その曲率コーナー部41を経て、径内方に垂直に曲げられて環状保持部材31の環状底面42と再絞りダイス32の平面部34とで規定される部分を通り、再絞りダイス32の作用コーナー部35により軸方向にほぼ垂直に曲げられ、前絞りカップ30よりも小径の深絞りカップに成形される。この際、作用コーナー部35において、コーナー部35と接する側の反対側の部分は、曲げ変形により伸ばされ、一方、作用コーナー部35と接する側の部分は、作用コーナー部を離れた後、戻り変形で伸ばされ、これにより側壁部の曲げ伸ばしによる薄肉化が行われる。

【0116】曲げ伸ばしにより薄肉化された側壁部は、その外面が径の次第に減少する小テーパ角のアプローチ部36と接触し、その内面がフリーの状態で、しごき部38に案内される。側壁部がアプローチ部を通過する行程は続いて行うしごき行程の前段階であり、曲げ伸ばし後のラミネートを安定化させ、且つ側壁部の径を若干縮小させて、しごき加工に備える。即ち、曲げ伸ばし直後のラミネートは、曲げ伸ばしによる振動の影響があり、フィルム内部には歪みも残留していて、未だ不安定な状態にあり、これを直ちにしごき加工に付した場合には、円滑なしごき加工を行うことができないが、側壁部の外面側をアプローチ部36と接触させてその径を縮小させると共に、内面側をフリーの状態にすることにより、振動の影響を防止し、フィルム内部の不均質な歪みも緩和させて、かつ曲げ伸ばしにより発生した熱も奪い、円滑なしごき加工を可能にするものである。

【0117】アプローチ部36を通過した側壁部は、しごき用のランド部(しごき部)38と再絞り-しごきポンチ33との間隙に導入され、この間隙(C1)で規制される厚みに圧延される。最終側壁部の厚みC1は積層体元厚(t)の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように定める。尚、しごき部導入側の曲率部37は、しごき開始点を有効に固定しながら、しごき部

38への積層体の導入を円滑に行うものであり、ランド部38の下方の逆テーパ状の逃げ39は、加工力の過度の増大を防ぐものである。

【0118】再絞り-しごきダイス32の曲率コーナー部35の曲率半径Rdは、曲げ伸ばしを有効に行う上では、ラミネートの肉厚(t)の2.9倍以下であるべきであるが、この曲率半径があまり小さくなるとラミネートの破断が生じることから、ラミネートの肉厚(t)の1倍以上であるべきである。

【0119】テーパ状のアプローチ部36のアプローチ角度(テーパ角度の1/2)αは1乃至5°を有するべきである。このアプローチ部角度が上記範囲よりも小さいと、ポリエステルフィルム層の配向緩和やしごき前の安定化が不十分なものとなり、アプローチ部角度が上記範囲よりも大きいと、曲げ伸ばしが不均一な(戻り変形が不十分な)ものとなり、何れの場合もフィルムの割れや剥離を生じることなしに、円滑なしごき加工が困難となる。

【0120】しごき用のランド部38と再絞り-しごきポンチ33とクリアランスは前述した範囲にあるが、ランド長Lは、一般に0.5乃至30mmの長さを有しているのがよい。この長さが上記範囲よりも大きいと加工力が過度に大きくなる傾向があり、一方上記範囲よりも小さいとしごき加工後の戻りが大きく、好ましくない場合がある。

【0121】本発明のシームレス缶において、フランジ部のポリエステル層は、過酷な巻締加工を受けることから、缶側壁部のポリエステル層に比して、マイルドな加工を受けていることが好ましい。これにより、巻締部の密封性及び耐腐食性を向上させることができる。この目的のため、しごき後の缶側壁部の上端に、缶側壁部の厚みよりも厚いフランジ形成部が形成されるようにする。即ち、缶側壁部の厚みをt1及びフランジ部の厚みをt2とすると、t2/t1の比は、1.0乃至2.0、特に1.0乃至1.7の範囲に定めるのがよい。

【0122】再絞り-しごき成形後のシームレス缶を示す図9、図10及び図11において、シームレス缶50は、素板厚とほぼ同じ厚みを有する底部51と、再絞り-しごき加工により薄肉化された側壁部52とから成るが、側壁部52の上部には、これよりも厚肉のフランジ形成部53が形成されている。フランジ形成部53には、種々の構造があり、図10に示した例では、側壁部52の外面とフランジ形成部53の外面とが同一径の円筒面上にあり、フランジ形成部53の内面は側壁部52の内面よりも小さい径を有している。このタイプのフランジ形成部53は、再絞り-しごきポンチ32において、側壁部が伸ばされてフランジ形成部53が位置する部分を他の部分に比して小径にしておくことにより形成される。フランジ形成部53の図9に示した例では、側壁部52の内面とフランジ形成部53の内面とが同一径

の円筒面上にあり、フランジ形成部53の外側は側壁部52の外側よりも大きい径を有している。このタイプのフランジ形成部53は、再絞り-しごきダイのランド部と共に、このランド部に続く部分にランド部よりも小径のしごき部分を設けることで、フランジ形成部53と側壁部52とが形成される。フランジ形成部53の図11に示した例では、フランジ形成部53の外側は側壁部52の外側よりも大きい径を有すると共に、フランジ形成部53の内側は側壁部52の内側よりも小さい径を有している。このタイプのフランジ形成部53は、再絞り-しごきポンチ32において、側壁部が伸ばされてフランジ形成部53が位置する部分を他の部分に比して小径にしておくと共に、再絞り-しごきダイのランド部と、更に、このランド部に続く部分にランド部よりも小径のしごき部分を設けることで、フランジ形成部53と側壁部52とが形成される。

【0123】本発明によるシームレス缶は、前述した印刷工程等を含めて、少なくとも一段の熱処理に付することができる。この熱処理には、種々の目的があり、加工により生じるフィルムの残留歪を除去すること、加工の際用いた滑剤を表面から揮散させること、表面に印刷した印刷インキを乾燥硬化させること等が主たる目的である。この熱処理には、赤外線加熱器、熱風循環炉、誘導加熱装置等それぞれ公知の加熱装置を用いることができる。また、この熱処理は一段で行ってもよく、2段或いはそれ以上の多段で行うこともできる。熱処理の温度は、180乃至240℃の範囲が適当である。熱処理の時間は、一般的にいて、1秒乃至5分間のオーダーである。熱処理後の容器は急冷してもよく、また放冷してもよい。即ち、フィルムや積層板の場合には急冷操作が容易であるが、容器の場合には、三次元状でしかも金属による熱容量も大きいため、工業的な意味での急冷操作は面倒なものであるが、本発明では急冷操作なしでも、結晶成長が抑制され、優れた組合せ特性が得られるのである。勿論、所望によっては、冷風吹付、冷却水散布等の急冷手段を採用することは任意である。

【0124】本発明による積層体の内、押出コート法によるものやキャストフィルムを用いたものでは、ポリエステル組成物層は本質的に未配向なものであるが、前述した絞り加工或いは再絞り加工の際、側壁部のポリエステル層が缶軸方向に一軸配向され、この分子配向により、薄肉化された側壁部のポリエステル組成物層の機械的強度や腐食成分に対するバリアー性の点で多くの利点が奏される。勿論、シームレス缶の缶底部のポリエステル層は実質上未配向の状態に残留するが、前述した理由により、缶底部のポリエステル層も耐デント性に優れた状態に維持されることはいうまでもない。このタイプのシームレス缶の側壁部におけるポリエステル層は、複屈折法で測定した下記式(7)、

$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad \cdots (7)$$

n_1 はフィルムの最大配向方向の屈折率であり、 n_2 はフィルムの厚み方向の屈折率である、による複屈折(Δn)が0.02乃至0.3の範囲にあることが好適である。

【0125】一方、本発明による積層体の内、二軸延伸フィルムを用いたものでは、ポリエステル組成物層は本質的に二軸配向されたものであるが、前述した絞り加工或いは再絞り加工の際、側壁部のポリエステル層が缶軸方向に一軸配向され複雑な分子配向状態となる。何れにしろ、これらの分子配向により、薄肉化された側壁部のポリエステル組成物層の機械的強度や腐食成分に対するバリアー性の点で多くの利点が奏される。また、シームレス缶の缶底部のポリエステル層は実質上二軸配向が残存しているため、耐腐食性や耐デント性に優れた状態に維持することができる。

【0126】二軸延伸フィルムを用いたラミネートのポリエステル組成物層は、下記式(4)

$$\Delta n_1 \sim \Delta n_2 = n_0 - n_t \quad \cdots (4)$$

n_0 はフィルムの最大配向方向の屈折率であり、 n_t はフィルムの厚み方向の屈折率である、で定義される複屈折(Δn)に関して、フィルムの表面側での値を Δn_1 、表層から金属板に至るフィルムの中間位置での値を Δn_2 、金属板に接する側での値を Δn_3 とすると、 Δn_1 、または Δn_2 の少なくとも一つが0.02以上であり且つ Δn_3 が Δn_1 、または Δn_2 以下であるという特徴を有している。この配向の分布構造では、高配向層が表層乃至中間層に存在するため、腐食成分の透過防止、芳香成分の吸着防止、耐衝撃性の向上に役立ち、一方低配向層が金属板に接する側に存在することにより密着性向上に役立っている。表4に、積層体および熱処理後の積層体(缶底を想定)の種々の複屈折に対するデントERV試験結果を示す。この実験例では、ラミネート時の板温度を変えることにより積層体の複屈折を調整した。なお、フィルムの $[\eta]$ は0.64、エステル交換率は5.0%であった。積層体の複屈折 Δn_1 および Δn_2 が0.02以上で良好な耐デント性を示す傾向にある。ここで、ERV(エナメルレータ値)とは、デント後のフィルムの割れを6.3Vにより流れる電流値で評価したものである。また、積層体の Δn_1 および Δn_2 が0.02以上であっても高温の熱処理条件では、ERVは若干増加する傾向にある。このように、二軸延伸フィルムを用いた積層体およびシームレス缶底の複屈折 Δn_1 および Δn_2 が0.02以上となるのが望ましい。

【0127】得られた缶は、所望により、一段或いは多段のネックイン加工に付し、フランジ加工を行って、巻締用の缶とする。また、ネックイン加工に先立って、ビード加工や、特公平7-5128号公報に記載された周状多面体壁加工を施すことができる。本発明の缶に周状多面体壁加工を施すと、側壁が外圧によって変形しにくい耐圧強度に優れた構造となり、更に缶体の手による把

持が容易となり、また缶の意匠性が独特のものとなるという利点がある。

【0128】本発明の周状多面体壁缶の一例を示す図12において、(A)はこの容器の側面図、(B)は部分側面断面図及び(C)は水平断面図である。この容器60は、前述したラミネートの絞りしごき加工で形成された上部開口の側壁部66及び閉塞底部67と上端に巻締めにより設けられた蓋体68とから成っている。この胴部60には、周状に多面体壁が形成されており、この多面体壁は、構成単位面61と、構成単位面同士が接する境界稜線62及び境界稜線同士が交わる交叉部63を有し、該境界稜線62及び交叉部63は構成単位面に比べて相対的に容器外側に凸、構成単位面61の対向する交叉部間の部分65は相対的に容器内側に凹となっている。またこの多面体壁では、構成単位面61の隣合った容器軸方向配列が位相差をなした配列とされている。

【0129】この具体例において、構成単位面1は、四辺形(菱形)abcd(図13参照)から成っており、構成単位面1の周方向に隣合った容器軸方向配列が丁度1/2の位相差をなして配列されている。

【0130】図13は構成単位面の説明図であって、(A)は構成単位面の平面図であり、(B)、(C)及び(D)は、窪みの曲率半径Rとの関係で構成単位面の中央部の垂直断面を示す図である。図13の(A)は図12の容器胴部に使用される多面体壁面の四辺形単位面61の一例を取り出して示したものであり、菱形abcdが構成単位面61となっている。菱形における各辺ab、bc、cd、daは容器側面に形成される境界稜線62に相当する辺であり、外向きに凸となる頂点a、b、c、dが交叉部63に該当する。側壁が円筒の場合、上方頂点aと下方頂点cとは同一径の円周面上に位置しており、左方頂点bと右方頂点dとは同一径の円周面上に位置している。配列が1/2の位相差をなしている場合、全ての頂点は同一径の円周面上に位置しており、図12の(C)に示す通り、これら頂点に対応する容器胴部内半径は、最大半径rである。一方、各稜線ab、bc、cd、daは端で径外方に最も突出しているが、中間に行くに従って容器中心軸からの距離、即ち径が減少するようになっている。周方向の対角線bdの中点の径sをとると、この径sはrよりも小さく、図12の(C)の場合、最小内半径を与える。容器胴上の単位面を軸方向に投影したとき、頂点acは重なるが、軸方向の対角線acは、周方向の対角線bdとは重ならずに対角線bdよりも径外方向に位置しており、四辺形abcdは滑らかに湾曲した面となっている。

【0131】図13の(A)において、構成単位面としての菱形寸法は、周方向対角線bdの長さをwとし、軸方向対角線acの高さをLとすると、w及びLはそれぞれ構成単位面の周方向最大巾及び軸方向の最大長さとなる。軸方向対角線の長さac(高さL)に比して、実際

の構成単位面上のac断面での長さは長く、このac断面は容器内側に滑らかに窪んだ曲線となっている。構成単位面のac断面の長さは、窪みの曲率半径 $R = 5t$

(図13の(B))、 $R = 0.3r$ (図13の

(C))、 $R = r$ (図13の(D))が大きくなるに従って、短くなる。各構成単位面において、周方向対角線bdの長さ(w)と実際の構成単位面上のbd断面での長さとは異なる場合がある。例えば、図12の(C)では、周方向対角線bdと実際の構成単位面上のbd断面とが一致していて、それらの長さが等しいが、この断面における辺の中点は周方向対角線bdの位置よりも径外方向に位置していたり、径内方向に位置している場合がある。図12及び図13に示す例では、ac断面が滑らかに湾曲しており、bd断面は実質上ストレートであるが、他の具体例を示す図12においては、ac断面もbd断面も共に内方に滑らかに窪むように湾曲している。

【0132】本発明のラミネートは、重ね合わせ接合部をもった接着缶の製造にも適応できる。接着缶の製造は、それ自体公知の方法で行うことができる。例えば、缶胴の素材となる長方形のラミネート板の両端縁に、予めテープ状の熱可塑性有機接着剤を融着した後、そのラミネート板を円筒形に曲げ、有機接着剤が融着された端縁を加熱すると共に、その接着剤が互いに接着するとく重ね合わせ、次いで重ね合わせ部分を圧着冷却して接着を完成させる。

【0133】この際、缶胴継ぎ目の内側となるラミネートの切断端面の金属が露出するのを防止するため、テープ状接着剤を、その幅方向の一部を折り返し部分として残して接着し、この折り返し部分を端縁の切断端面を包囲するとくほぼ180度折り曲げ、切断端面を被覆保護するようにするのがよい。

【0134】熱可塑性有機接着剤としては、コポリアミド系接着剤や、コポリエステル系接着剤等が使用され、これらはテープの形で用いられる。

【0135】本発明のラミネートは更に、溶接缶の製造にも適応できる。溶接缶の製造には、それ自体公知のラップ接合或いは突き合わせ接合による電気抵抗溶接を用いることができる。例えば、缶胴の素材となる長方形のラミネート板の両端縁を、予めポリエステルフィルムが施されていない状態としておくか、或いはポリエステルフィルム層が研磨により除去された状態とし、そのラミネート板を円筒形に曲げ、金属が露出した端縁を重ね合わせ、次いで重ね合わせ部分を圧着して通電することにより、溶接による継ぎ目を形成する。

【0136】この溶接による継ぎ目では、金属が露出しているので、金属露出面と密着する樹脂被覆層を設ける。樹脂被覆層としては、コポリエステル樹脂、コポリアミド樹脂等が適している。

【0137】

【実施例】本発明を次の例で説明する。本発明の特性値

は以下の測定法による。

【0138】(1) 溶融粘度比、溶融粘度、溶融張力、ダイスウェル
東洋精機製作所製キャピログラフ1B型を使用した。キャピラリは流入角無しで直径1mm、長さ10mmのものを使用し、キャピラリ出口雰囲気温度は保温チャンバーを使用して一定に保つようにして測定した。溶融粘度比は、バレル内に樹脂投入後5分経過したときのピストン速度1mm/分(剪断速度12.16/秒)における粘度と100mm/分(剪断速度1216/秒)における粘度の比をとった。溶融粘度及びダイスウェルは、剪断速度1216/秒における値を、バレル内に樹脂投入後5分経過した時点で測定した。溶融張力は、ピストン速度5mm/分・巻き取り速度30mm/分で測定し、キャピラリ出口からロードセルブリーまでの距離は400mmとした。

(2) 最大安定製膜速度

Tダイ押し機を使用して樹脂を冷却ドラムとニップロール間で引き取り、製膜速度30、50、70、100、120、150mm/分でキャストフィルムを作成し、安定した製膜が可能な速度の最大値を最大安定製膜速度とした。安定したとは、耳ふれの幅を得られた樹脂皮膜の巾に対する割合が1%未満、且つ押し時のダイからの溶融樹脂の滴下(垂れ落ち)が目視観察で認められない状態をいう。

(3) 多分散度

GPCによる相対法により多分散度を求めた。本体には東ソー製高速GPC装置HLC-8120GPC型、カラムには東ソー性TSKgel SuperHM-Hを2本連結して使用した。ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)0.3mlに試料5mgを溶解し、これにクロロホルム4mlを加えて良く攪拌し試料溶液とした。キャリア溶媒をクロロホルムとし、測定温度40℃、流量0.6ml/minの条件で示差屈折計検出器を使用して溶出曲線を求め、同じ溶媒に溶解した分子量既知のポリスチレンによる検量線からMw、Mnを求め前記式(2)に従って多分散度dを算出した。なお、ブレンド樹脂の場合には各成分毎にピーク分解はおこなわず、全体を一成分と見なして計算をおこなった。

【0139】(4) 製缶加工試験

(実施例8-13、実施例16-17、比較例8-14、比較例17-19)被覆アルミ板にペトロレイタムを塗布し、直径152mmの円板を打ち抜き、常法に従い浅絞りカップを成形した。この絞り工程における絞り*

評価

平均電流値	≤	0.050mA	◎
0.050mA	<	平均電流値	≤ 0.100mA ○
0.100mA	<	平均電流値	×

(6) 巻締め加工試験

5℃の温度条件下で水の充填・蓋の巻締めをおこなった

*比は1.65であった。次いでこの絞りカップの第一次、第二次薄肉化再絞り成形を行った。

第一次再絞り比 1.18

第二次再絞り比 1.18

このようにして得られた深絞りカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径 66mm

カップ高さ 127mm

側壁厚み変化率 -5.5%(素板厚に対して)

この絞りカップを常法に従いドローミング成形を行い、樹脂の歪み除去の目的で240℃にて熱処理を行った。その後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷、フランジ加工を行って350gツーピース缶を作成し、製缶加工工程中、および缶の樹脂被覆面の異常の有無を目視にて評価した。

【0140】(実施例14-15、比較例15-16)

被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、白色面が缶外面となるように直径158mmの円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞り・しごき加工を行い、深絞りーしごきカップを得た。この深しぼりカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径 : 52mm

カップ高さ : 140mm

素板厚に対する缶壁部の厚み 7.3%

素板厚に対するフランジ部の厚み 8.5%

この深しぼりーしごきカップを、常法に従いドーム成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工、更に周状多面体壁加工を行って250g用のシームレス缶を得た。周状多面体壁は、図12及び図13に示す。最小構成単位面を、容器高の中心を含み、円周方向に9個連続させ、且つ容器軸方向に1/2位相差で60mm幅で設け、L/Wを0.96、深さ比d1/d0を0.95、構成単位面の窪み曲率Rを5tとなるように設けた。

【0141】(5) デントERV試験

缶底部を切り出し、室温、湿潤下で、厚み3mm、硬度50°のシリコンゴムに内面側を接触させて、外面側に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのおもりを40mm高さから落下させて衝撃張り出し加工を行う。衝撃加工部の樹脂被膜の割れの程度を電圧6.30Vでの電流値で測定し、6個の平均を取った。水充填後の缶を37℃雰囲気下で1週間貯蔵経時を行った後、上記試験に供したものを以下の基準で評価した。

後、直ちに蓋を取り除いてネックフランジ部分のフィルム割れの有無を目視にて評価した。

【0142】(7) 貯蔵試験

(実施例8-13、実施例16-17、比較例8-14、比較例17-19) アクエリアス(登録商標)を充填した缶を5℃にて、ボトムラジラス部に直径10mmの鋼製の棒を置き、500gのおもりを60mmの高さから落下させて衝撃を与えた。その後、室温にて貯蔵試験を行い、1年後の缶の内面及び漏洩状態を調べた。更に2層構成品については缶の状態に異常がないものについては味の異常の有無を試飲(被験者20名)して調べた。

(実施例14-15、比較例15-16) スポーツドリンクを90℃で熱間充填後、十分に冷却した後に、充填缶を5℃にて50cm高さより落下させ、コンクリート床上に置かれたステンレス製のくさび(角度15°)に缶底が衝突するようにした後、37℃で1年間貯蔵し、缶衝撃部および缶内面の稜線部の腐食状態を観察した。

【0143】(8) 融点(T_m)、ガラス転移温度(T_g)、エステル交換率

示差熱走査型熱量計DSC7(パーキンエルマー社製)*

$$[\eta] = [(-1 + \sqrt{1 + 4K' \eta_{sp}}) / 2K' C] \quad (d1/g)$$

K' : ハギンスの恒数(=0.33)

C : 濃度(g/100ml)

η_{sp} : 比粘度 [= (溶液の落下時間 - 溶媒の落下時間) / 溶媒の落下

時間]

製缶加工試験における歪み除去を目的とした熱処理の前後で缶底部の固有粘度を測定し、その変化から熱処理による樹脂の分解程度の目安とした。

(10) 密度

密度勾配管法により測定した。水-硝酸カルシウム系或いはn-ヘプタン-四塩化炭素系の密度勾配管を使用した。単離フィルムについて、密度勾配管法で密度(ρ)を求めた。また、樹脂をT_mより30℃高い温度で3分間溶融保持した後、液体窒素中に入れて急冷した試料の密度を非晶密度(ρ_a)と定義した。

(11) 複屈折

ラミネート板及び缶底部において、中央部を中心にそれぞれ5mm角に切り出し、単離した。試料の所定位置をエポキシ樹脂に包埋し、ラミネートフィルム及び缶底部フィルムにおいては、厚み方向に平行となるように、3μm厚みに切り出し、偏光顕微鏡によりレターデーションを測定し、複屈折を算出した。

(12) ラミネートおよび缶体からのフィルム単離

上記試験を行うにあたって積層体および缶体からのフィルム単離が必要な場合は以下のおこなった。ラミネートにおいては板幅方向の中央部を、缶体においては缶底部中央部分をそれぞれ5mm角に切り出し、金属基材がアルミ板の場合には7%塩酸水溶液で、金属基材がスチール板の場合には18%塩酸溶液で基材を溶解し樹脂を単離した。十分に水洗後、室温にて真空乾燥を行い試料を得た。

*を用いた。積層フィルムにおいては、各組成で単層フィルムを試作し、同様の条件で加工したときの値を測定した。試料約5mgを窒素気流下にて樹脂の融点より30℃高い温度で3分間溶融保持し、500℃/分の速度で0℃まで急速冷却する。ついで、10℃/分の昇温速度で測定した。結晶融解に基づく吸熱ピークの最大高さの温度をT_mとし、ガラス転移に基づく比熱変化点をもってT_gとした。ブレンド物中のポリエステルセグメント(I)の融点(T_m)及びポリエステルセグメント(I)のみからなる単層フィルムの融点(T_{m0})を用いて、前記式(3)に従いエステル交換率(E)を定義した。

(9) 固有粘度[η]

前記単離フィルムをフェノール、テトラクロロエタンの重量比1:1混合溶媒に120℃で10分間攪拌して溶かし、30℃にて毛細管法で測定し、下記式により求めた。樹脂層が複層構成の場合は、分離せずに全体の粘度を測定した。

【数1】

【0144】実施例1

表1に示される組成の樹脂をエクストルージョン製膜設備を備えたφ65mm押出し機に供給した後、表1に示される樹脂温度で厚さ20μmとなるように溶融押しを行いこれを冷却ドラムとニップロール間で引き取り、キャストフィルム製膜をおこなった。最大安定ラミ速度試験に供し、不安定化要因を評価した。評価結果及び樹脂の特性を表1に示した。ネックインも小さく150m/分まで安定して製膜が可能であった。

【0145】実施例2

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。ネックインも小さく150m/分まで安定して製膜が可能であった。

【0146】実施例3

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。成分(A)と(B)のブレンドである。他は実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。ネックインも小さく150m/分まで安定して製膜が可能であった。

【0147】実施例4

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例3の[η]が低い場合である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。120m/分までは安定して製膜が可能であったが、150m/分ではやや耳ぶれが観察された。

【0148】実施例5

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例3の樹脂を下層に、表層にPET/IA12を配した2層フィルムである。他は実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。実施例3よりもネックインはやや大きくなったが150m/分まで安定して製膜が可能であった。

【0149】実施例6

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。架橋成分を含まない例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。100m/分までは安定して製膜が可能であったが、120m/分以上では耳ふれが観察された。

【0150】実施例7

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例6の表層をNDC共重合樹脂にした例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。100m/分までは安定して製膜が可能であったが、120m/分以上では耳ふれが観察された。

【0151】比較例1

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。通常のPETの例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。30m/分でも耳ふれがはじまっており、これ以上のラミ速度では激しい蛇行が生じた。本樹脂は、260℃では十分溶融しないため押出し加工が不可能であり、280℃では270℃より更に激しい耳ふれが観察された。

【0152】比較例2

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。通常のPET/IAの例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。50m/分で耳ふれがはじまり、これ以上のラミ速度では激しい蛇行が生じた。

【0153】比較例3

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。本樹脂は比較例2の分子量を上げたものに相当する。熔融粘度比は上昇したが、十分ではなく、70m/分以上では大きな耳ふれを生じた。本樹脂を270℃で押出し加工しようとする、モーター負荷が非常に大きくなり押出し不能になる。本例は $[\eta]$ を上げることで押出し性改善を図っても樹脂組成により限界があることの例である。

【0154】比較例4

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例2の加工条件を変更した例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。熔融粘度が高くスクリュートルクが過大であった。また、熔融張力が高すぎるため70m/分で膜切れが生じた。

【0155】比較例5

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例3の加工条件を変更した例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。熔融粘度比、熔融張力が低くわずかな滞留で大きな耳ふれを生じる。30m/分ですでに耳揺れが観察された。

【0156】比較例6

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例3の加工条件を変更した例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。比較例5より更に加工温度を上げたため熔融粘度が著しく低下し、Tダイからの滴下を生じた。製膜は不可能である。

【0157】比較例7

表1に示した構成のポリエステル樹脂と加工条件を使用した。実施例3エステル交換率をベレット段階で変更した例である。他は、実施例1と同様にした。表1に評価結果を示した。実施例5に比べてネックインが大きく、膜の両端の耳部が大きくなり、得られたフィルムは平坦部が狭いため使用可能な部分が狭く、歩留まりが不良であった。

【0158】実施例8

250℃に加熱した板厚0.260mmのアルミ合金板(A3004H39材)上に、表2に示される組成の樹脂を、表2に示す酸化防止剤とドライブレンドしてエクストリュージョン・ラミネーション設備を備えた65mmφ押出し機に供給し、厚さ20μmとなるように熔融押出しを行いアルミ板片面側にラミネートした。次いで同じ樹脂成分を、エクストリュージョン・ラミネーション設備を備えた65mmφ押出し機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ20μmとなるように熔融押出しを行い、もう一方の面にラミネートした。得られた被覆アルミ板を製缶加工試験に供し評価を行った。また被覆アルミ板の状態では樹脂のエステル交換率の測定をおこなった。使用した樹脂は実施例3で述べた樹脂と同一である(樹脂の熔融粘度特性も実施例3の樹脂と同じである)。この缶をデントERV試験、巻締め加工試験、貯蔵試験に供し評価を行った。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理前後で樹脂の $[\eta]$ 変化はなかった。製缶加工やデントERV試験の結果も良好で、貯蔵試験後の缶の状態及び内容物に特に異常はなかった。

【0159】実施例9

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした(樹脂の熔融粘度特性も実施例3の樹脂と同じである)。実施例8の酸化防止剤添加量を増加した例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理前後で樹脂の $[\eta]$ 変化はなかった。製缶加工やデントERV試験の結果も良好で、貯蔵試験後

の缶の状態及び内容物に特に異常はなかった。

【0160】実施例10

2台の押出し機と2層ダイを用いて共押出しすることにより、樹脂層を2層構成とした。表層と下層の総厚み比は1:1とした。各層は表2に示す構成で、表層側には酸化防止剤を添加せず下層にのみ添加した。この他は実施例8と同様にした。この樹脂は実施例5で述べた樹脂と同一である(樹脂の熔融粘度特性も実施例5の樹脂と同じである)。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理により $[\eta]$ 低下が見られたがその低下幅は小さく、製缶加工やデントERV試験の結果も良好で、貯蔵試験後の缶の状態及び内容物に特に異常はなかった。

【0161】実施例11

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした(樹脂の熔融粘度特性も実施例3の樹脂と同じである)。実施例8の酸化防止剤種を変更した例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理前後で樹脂の $[\eta]$ 変化はなかった。製缶加工やデントERV試験の結果も良好で、貯蔵試験後の缶の状態及び内容物に特に異常はなかった。

【0162】実施例12

2台の押出し機と2層ダイを用いて共押出しすることにより、樹脂層を2層構成とした。表層と下層の総厚み比は1:1とした。各層は表2に示す構成で、表層側には酸化防止剤を添加せず下層にのみ添加した。この他は実施例8と同様にした。実施例10の酸化防止剤種を変更した例である(樹脂の熔融粘度特性も実施例5の樹脂と同じである)。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理により $[\eta]$ 低下が見られたがその低下幅は小さく、製缶加工やデントERV試験の結果も良好で、貯蔵試験後の缶の状態及び内容物に特に異常はなかった。

【0163】実施例13

2台の押出し機と2層ダイを用いて共押出しすることにより、樹脂層を2層構成とした。表層と下層の厚み比は1:1とした。各層は表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用し、Tダイ法により全体で厚さ20 μ mの未延伸フィルムを得た。アルミ板を樹脂の融点より30℃高い温度に加熱し、このフィルムを熱ラミネートして被覆アルミ板を得た。樹脂の熔融粘度特性は、実施例5の樹脂と同じである。以降、缶成形については実施例8と同様にした。実施例8の押出しコートによる直接的樹脂被覆方法を、未延伸フィルム化した後に被覆する方法に変えた例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理前後で樹脂の $[\eta]$ 変化も非常に小さかった。耐衝撃性にも優れ、貯蔵テスト後の缶の状態及び内容物に特に異常はなかった。

【0164】実施例14

表層はエチレングリコール100mol%、テレフタル酸88mol%、イソフタル酸12mol%からなるポリエステル樹脂であり、下層にエチレングリコール100mol%、テレフタル酸94mol%、イソフタル酸6mol%からなるポリエステル樹脂(I)とブチレングリコール100mol%、テレフタル酸100mol%からなるポリエステル樹脂(II)とブチレングリコール100mol%、アジピン酸100mol%からなるポリエステル樹脂(III)が重量比で(I):(II):(III)=(70):(24):(6)であり、かつ酸化防止剤(商品名:Irganox1010)が下層組成に対し0.1重量%配合されたポリエステル樹脂(成分(A)と成分(B)のブレンド)について、2層ダイを用いて樹脂温度260℃にて約230 μ m厚み(厚み構成比表層1:下層4)のキャストフィルムを作成した(樹脂の熔融粘度特性は、実施例6の樹脂と同じである)。キャストフィルムは冷却ドラムを用いて直ちに急冷した後、フィルムを予熱しながら常法により二軸延伸フィルムを作成した。その際の延伸倍率は縦3.0倍、横3.1倍とし、熱固定温度は180℃とした。得られたフィルム厚みは25 μ m(表層5 μ m、下層20 μ m)であった。その後、TFS鋼板(板厚0.195mm、金属クロム量110mg/m²、クロム水和酸化物量15mg/m²)の片面に、上記二軸延伸フィルムを、他の面にイソフタル酸12mol%、テレフタル酸88mol%、エチレングリコール100mol%からなるポリエステル樹脂に顔料として酸化チタンを20重量%含有した白色共重合体ポリエステル樹脂を二軸延伸した膜厚13 μ mのフィルムを、板温240℃、ラミネートロール温度150℃、通板速度40m/min、で両面同時にラミネートし、直ちに水冷することによりラミネート金属板を得た。この被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、白色面が缶外面となるように直径158mmの円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞り・しごき加工を行い、深絞り・しごきカップを得た。この深しぼりカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径	:	52mm
カップ高さ	:	140mm
素板厚に対する缶壁部の厚み		73%
素板厚に対するフランジ部の厚み		85%

この深しぼり・しごきカップを、常法に従いドーム成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工、更に周状多面体壁加工を行って250g用のシームレス缶を得た。周状多面体壁は、図12及び図13に示す。最小構成単位面を、容器高の中心を含み、円周方向に9個連続させ、且つ容器軸方向に1/2位相差で60mm幅で設け、L/

Wを0.96、深さ比 d_1/d_0 を0.95、構成単位面の窪み曲率Rを5tとなるように設けた。次いで、スポーツドリンクを90℃で熱間充填後、十分に冷却した後、充填缶を5℃にて50cm高さより落下させ、コンクリート床上に置かれたステンレス製のくさび(角度1*

積層体 $\Delta n_1: 0.030, \Delta n_2: 0.030, \Delta n_3: <0.005$

缶底 $\Delta n_1: 0.040, \Delta n_2: 0.035, \Delta n_3: <0.005$

表2にフィルムの特性値および評価結果を示す。デントERV試験、巻締加工試験ともに良好であり、保存試験後の腐食も発生せず良好な結果であった。

【0165】実施例15

表層はエチレングリコール100mol%、テレフタル酸88mol%、ナフタレン2、6-ジカルボン酸12mol%からなるポリエステル樹脂であり、下層にエチレングリコール100mol%、テレフタル酸94mol%、イソフタル酸6mol%からなるポリエステル樹脂(I)とブチレングリコール100mol%、テレフタル酸100mol%からなるポリエステル樹脂(II)とブチレングリコール100mol%、アジピン酸100mol%からなるポリエステル樹脂(III)が重量比※20

積層体 $\Delta n_1: 0.030, \Delta n_2: 0.035, \Delta n_3: <0.005$

缶底 $\Delta n_1: 0.040, \Delta n_2: 0.040, \Delta n_3: <0.005$

表2にフィルムの特性値および評価結果を示す。デントERV試験、巻締加工試験ともに良好であり、保存試験後の腐食も発生せず良好な結果であった。

【0166】比較例8

表2に示した構成のポリエステル樹脂を使用し、酸化防止剤は添加しなかった他は実施例8と同様にした。PET/IAの耐衝撃性を示す例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。熱処理による樹脂の $[\eta]$ 低下は大きくないが、樹脂の性質として耐衝撃性に劣る。製缶加工時に1割程度の缶に缶胴上部の白化が観察された。また貯蔵試験後の缶にはデント部分の腐食が著しく、一部の缶では漏洩が見られた。

【0167】比較例9

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした。比較例8に酸化防止剤を添加した例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。比較例8と同様に熱処理による樹脂の $[\eta]$ 低下は大きくないが、樹脂の性質として耐衝撃性に劣り、酸化防止剤の添加によって改善されるものではないことを示している。製缶加工時に1割程度の缶に缶胴上部の白化が観察された。また貯蔵試験後の缶にはデント部分の腐食が著しく、一部の缶では漏洩が見られた。

【0168】比較例10

表2に示した構成のポリエステル樹脂を使用し、酸化防止剤は添加しなかった他は実施例8と同様にした。実施例8に酸化防止剤を添加しない例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。製缶加工に問題はなかつ

*5°)に缶底が衝突するようにした後、37℃で1年間貯蔵し、缶衝撃部および缶内面の稜線部の腐食状態を観察した。フィルムを分析したところエステル交換率5.1%であった。また積層体および缶底の複屈折は以下のとおりであった。

※で(I):(II):(III)=(70):(24):

(6)であり、かつ酸化防止剤(商品名:irganox1010)が下層組成に対し0.1重量%配合されたポリエステル樹脂(成分(A)と成分(B)のブレンド)について、2層ダイを用いて樹脂温度270℃にて約230μm厚み(厚み構成比 表層1:下層4)のキャストフィルムを作成した(樹脂の熔融粘度特性は、実施例7の樹脂と同じである)以外は、実施例14と同様に二軸延伸、ラミネート、製缶および腐食試験を実施した。フィルムを分析したところエステル交換率3.2%であった。また、積層体および缶底の複屈折は以下のとおりであった。

たが、熱処理による樹脂の $[\eta]$ 低下は大きく耐衝撃性に劣る。貯蔵試験後の缶にはデント部分の腐食が著しく、一部の缶では漏洩が見られた。

【0169】比較例11

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした。実施例8の酸化防止剤を変更した例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加により押出し時に異臭が発生し、樹脂の変色も著しい。容器材料として使用できないと判断されるため製缶加工試験、デントERV試験、貯蔵試験は行わなかった。

【0170】比較例12

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした。実施例8の酸化防止剤を変更した例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生しないが、酸化防止剤の効果が薄く熱処理により樹脂の $[\eta]$ は大きく低下し、耐衝撃性に劣る。分子量の小さな酸化防止剤であるため、押出し製膜中に揮発しやすいためである。貯蔵試験後の缶にはデント部分の腐食が著しく、一部の缶では漏洩が見られた。

【0171】比較例13

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした。実施例8の酸化防止剤添加量を増大した例である。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加により押出し時にゲル・ツブが多発しアルミ積層体の表面が荒れた。熱処理による $[\eta]$ 低下は無く、耐衝撃性にも優れるが、

製缶加工試験に供したところ表面の荒れにより破胴が多発し缶成形が困難であった。必要な缶数が得られないため貯蔵試験はおこなわなかった。

【0172】比較例14

表2に示した構成のポリエステル樹脂と酸化防止剤を使用した他は、実施例8と同様にした。実施例10の表層樹脂を変更した例である。この缶をデントERV試験、貯蔵試験に供し評価を行った。表2にこの缶の特性及び評価結果を示した。酸化防止剤の添加による問題は発生せず、熱処理前後で樹脂の $[\eta]$ 変化はなかった。製缶加工やデントERV試験の結果も良好であった。しか

積層体 $\Delta n_1: 0.045, \Delta n_2: <0.005, \Delta n_3: <0.005$

缶底 $\Delta n_1: 0.060, \Delta n_2: <0.005, \Delta n_3: <0.005$

表2にフィルムの特性値および評価結果を示す。成形時の内面側フィルムに部分的な割れを生じ、熱処理後の缶内面フィルムの表面がしわ状となった。デントERV試験についても不良であり、実用性がないと判断した。

【0174】比較例16

実施例14の下層ポリエステル樹脂の重量比が(I):*

積層体 $\Delta n_1: 0.030, \Delta n_2: 0.030, \Delta n_3: <0.005$

缶底 $\Delta n_1: 0.040, \Delta n_2: 0.030, \Delta n_3: <0.005$

表2にフィルムの特性値および評価結果を示す。巻締加工試験は問題なかったが、デントERV試験は不良であった。また、保存試験後の缶内面の周状多面体稜線部が部分的に腐食しており、衝撃部のフィルム割れが認められ、且つ腐食が進行しており、実用適性がないと判断した。

【0175】実施例16

実施例1で述べた樹脂を使用して積層板を実施例8と同様にして作成した後、直ちに冷却した(樹脂の熔融粘度特性は、実施例1の樹脂と同じである)。この積層板から作成した缶体に水を詰めて蓋を巻き締め加工した。表3に積層体の密度と150m/分での押出し加工時の状態、及び缶胴部成形時と形性と巻き締め加工時の成形性を示した。安定した高速押出しコートが可能であり、缶胴成形、巻き締め加工ともに問題はなく、バック後の缶の状態にも特に異常はなかった。

【0176】実施例17

実施例3で述べた樹脂を使用して積層板を実施例10と同様にして作成した後、直ちに冷却した(樹脂の熔融粘度特性は、実施例3の樹脂と同じである)。この積層体から作成した缶体に水を詰めて蓋を巻き締め加工した。表3に積層体の密度と150m/分での押出し加工時の状態、及び缶胴部成形時と形性と巻き締め加工時の成形性を示した。安定した高速押出しコートが可能であり、缶胴成形、巻き締め加工ともに問題はなく、バック後の缶の状態にも特に異常はなかった。

【0177】比較例17

実施例1で述べた樹脂を使用して積層板を実施例8と同様にして作成した後、自然冷却した。この積層板から作

*し、貯蔵試験後の内容液の味は大きく変化しており飲用には適さなかった。

【0173】比較例15

実施例14と同樹脂および同構成について、エステル交換反応が十分になされるように押し出し機中の滞留時間を延長して押し出した以外は実施例14と同様に二軸延伸、ラミネート、製缶および腐食試験を実施した。フィルムを分析したところエステル交換率23.2%であった。また、積層体および缶底の複屈折は以下のとおりであった。

※(II):(III)=(20):(64):(16)であること以外は実施例14と同様に二軸延伸、ラミネート、製缶および評価を実施した。フィルムを分析したところエステル交換率4.8%であった。また、積層体および缶底の複屈折は以下のとおりであった。

成した缶体に水を詰めて蓋を巻き締め加工した。実施例16の積層板樹脂層の結晶化状態を変更した例である。表3に積層体の密度と150m/分での押し出し加工時の状態、及び缶胴部成形時と形性と巻き締め加工時の成形性を示した。安定した高速押出しコートが可能であったが、浅絞りカップ成形時に約半数に剥離及び亀裂が見られ、第一次再絞りで全数に被膜の剥離が生じた。巻締め加工は不可能であった。

【0178】比較例18

表3に示した樹脂を使用して積層板を実施例10と同様にして作成した後、自然冷却した。この他は、実施例17と同様にした。実施例17の多官能成分を除いた例である。表3に積層体の密度と150m/分での押し出し加工時の状態、及び缶胴部成形時と形性と巻き締め加工時の成形性を示した。高速押出しコートの際にわずかな耳揺れが観察され、得られた積層材の膜厚ムラが大きい。胴成形の際にしわや偏肉が生じやすく2割程が破胴した。ネックしわ・座屈も発生し、巻締め時には金属基材のフランジ割れが散見された。

【0179】比較例19

実施例3で述べた樹脂を使用して積層板を実施例10と同様にして作成した後、自然冷却した。この他は、実施例17と同様にした。実施例17の積層板樹脂層の結晶化状態を変更した例である。表3に積層体の密度と150m/分での押し出し加工時の状態、及び缶胴部成形時と形性と巻き締め加工時の成形性を示した。安定した高速押出しコートが可能であった。胴成形にも支障はなかったが、巻き締め加工時にフランジ部分の樹脂剥離が生じた。

【0180】試験結果等を下記表1～4に示す。なお、*た。
表1～4において、多官能成分濃度は、mol%で表し* 【表1】

樹脂層組成・構成									
表層	下層								
	成分(I)			成分(II)		成分比 [I]:[II]:[III]	エステル 交換率 (%)	[η]	厚み 構成 (表層/ 下層)
	主成分	多官能 成分	多官能 成分濃						
実施例1 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.71	—
実施例2 (単層構成)	PET/EOBPA10	無し			(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.91
実施例3 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	—
実施例4 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.8	0.88	—
実施例5 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.84	7.5/7.5
実施例6 (単層構成)	PET/IA12	PET/IA8	無し	PBT	PBA	70:24:6	5.1	0.66	5/20
実施例7 (単層構成)	PET/NDCl2	PET/IA6	無し	PBT	PBA	70:24:6	3.2	0.66	5/20
比較例1 (単層構成)	PET	無し			(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.75
比較例2 (単層構成)	PET/IA12	無し			(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.62
比較例3 (単層構成)	PET/IA12	無し			(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.80
比較例4 (単層構成)	PET/EOBPA10	無し			(非ブレンド系)		100:0:0	—	0.91
比較例5 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	—
比較例6 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.0	0.94	—
比較例7 (単層構成)	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	30	0.94	—

(mol%)

(質量比)

	溶融特性など						押出し性能	
	押出し 樹脂 温度 (°C)	溶融 粘度比 (R)	溶融 粘度 (poise) @1216/g	溶融 張力 (g)	ダイ スウェル	多分 散度 (Mw/Mn)	最大 安定 ラミ速 度	備考
実施例1	270	4.5	784	0.61	1.62	4.5	150	
実施例2	300	3.0	1106	0.48	1.33	3.1	150	
実施例3	260	2.9	2080	0.60	1.87	4.0	150	
実施例4	270	2.6	1120	0.32	1.55	3.0	120	
実施例5	260	2.9	2080	0.60	1.87	3.5	150	ネックインやや大
実施例6	260	2.3	1215	0.25	1.33	2.6	100	ネックインやや大
実施例7	270	2.4	1008	0.22	1.35	2.8	100	ネックインやや大
比較例1	270	1.6	1947	0.00	1.18	2.4	>30	膜揺れ・蛇行
比較例2	280	0.7	677	0.00	1.22	2.5	30	膜揺れ・蛇行
比較例3	280	2.4	1812	0.01	1.23	2.6	50	膜揺れ・蛇行
比較例4	260	7.8	4513	1.52	1.40	3.1	50	膜切れ(70rpm)
比較例5	280	7.8	1135	0.20	1.70	3.9	>30	わずかな滞留で膜揺れ
比較例6	300	8.8	421	0.00	1.24	3.7	膜不可	Tダイより落下・膜不可
比較例7	260	3.0	2000	0.48	1.64	3.2	80	ネックイン過大

ただし表中

PET/IA12 イソフタル酸12mol%共重合PET
 PET/IA6 イソフタル酸6mol%共重合PET
 PET/EOBPA10 ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物10mol%共重合PET
 PET/NDCl2 ナフタレンジカルボン酸12mol%共重合PET
 PBT ポリブチレンテレフタレート
 PBA ポリブチレンアジペート
 PEOH ペンタエリスリトール

【0181】

【表2】

樹脂層組成・構成													
ラミネート方法		表層		下層									
		組成	Tg	主組成	成分(I)		成分(II)	成分(III)	成分比 (I):(II):(III)	エステル 交換率	酸化防止剤		
					多官能 成分	多官能 成分濃度					種類	添加量	添加剤 の割合
実施例8	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.7	A	0.2	異常なし
実施例9	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	2.1	A	1.2	異常なし
実施例10	直接押出し	PET/IA12	72	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.7	A	0.2	異常なし
実施例11	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.6	B	0.2	異常なし
実施例12	直接押出し	PET/IA12	72	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.6	B	0.2	異常なし
実施例13	キャスト・熱ラミ	PET/IA12	72	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.8	A	0.2	異常なし
実施例14	2軸延伸・熱ラミ	PET/IA12	72	PET/IA6	無し		PBT	PBA	70:24:6	5.1	A	0.1	異常なし
実施例15	2軸延伸・熱ラミ	PET/NDC12	63	PET/IA6	無し		PBT	PBA	70:24:6	3.2	A	0.1	異常なし
比較例8	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	(非フレンド系)		100:0:0	—			無し
比較例9	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	(非フレンド系)		100:0:0	—	A	0.2	異常なし
比較例10	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.4			無し
比較例11	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.5	C	0.3	着色・臭気
比較例12	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.5	D	0.3	異常なし
比較例13	直接押出し	(単層構成)		PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	2.2	A	2.0	ゲル発生
比較例14	直接押出し	PET/AA10	54	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	1.7	A	0.2	異常なし
比較例15	2軸延伸・熱ラミ	PET/IA12	72	PET/IA6	無し		PBT	PBA	70:24:6	23.2	A	0.1	異常なし
比較例16	2軸延伸・熱ラミ	PET/IA12	72	PET/IA6	無し		PBT	PBA	20:64:16	4.8	A	0.1	異常なし
										(wt%)	(wt%)		

(wt%)

(wt%)

	樹脂層組成・構成		耐衝撃性能など			
	熱処理前熱処理後	厚み 構成 表層/ 下層	製造 加工 結果	デント ERV 試験	衝撃的 加工 試験	保存試験結果
実施例9	0.94	0.94	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例9	0.98	0.98	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例10	0.81	0.77 7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例11	0.85	0.80 7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例12	0.85	0.80 7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例13	0.79	0.78 7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例14	0.68	0.68 5/20	異常なし	◎	異常なし	異常なし
実施例15	0.68	0.68 5/20	異常なし	◎	異常なし	異常なし
比較例8	0.71	0.62	異常なし	×	異常なし	エトムラン部腐食
比較例9	0.70	0.68	異常なし	×	異常なし	エトムラン部腐食
比較例10	0.94	0.46	異常なし	×	異常なし	エトムラン部腐食
比較例11	—	—	—	—	—	—
比較例12	0.98	0.54	異常なし	×	異常なし	エトムラン部腐食
比較例13	0.94	0.94 7.5/7.5	—	—	—	劣化部不可
比較例14	0.94	0.94 7.5/7.5	異常なし	◎	異常なし	内容液の味異常
比較例15	0.68	0.68 5/20	内面しわ	×	—	—
比較例16	0.70	0.70 5/20	異常なし	×	異常なし	市上腐食

ただし表中

PET/IA12 イソフタル酸12mol%共重合PET
 PET/IA6 イソフタル酸6mol%共重合PET
 PET/EOBPA10 ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物10mol%共重合PET
 PET/NDC12 ナフタレンジカルボン酸12mol%共重合PET
 PBT ポリブチレンテレフタレート
 PBA ポリブチレンアジベート
 PEOH ペンタエリスリトール

酸化防止剤中、種類表記は以下を参照

A Irganox1010(商品名 M=1177.7)
 B トコフェロール(M=430.7)
 C Distearyl3,3'-thiodipropionate
 D BHT

【0182】

【表3】

	表層	下層						厚み構成 (表層/ 下層)
		成分(i)			成分(ii)	成分(iii)	成分比 [i]:[ii]:[iii]	
		主組成	多官能成分	多官能成分濃度				
実施例16 (単層構成)	PET/IA12	PEOH		0.35	(非ブレンド系)		100:0:0	—
実施例17	PET/IA12	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	7.5/7.5
比較例17 (単層構成)	PET/IA12	PEOH		0.35	(非ブレンド系)		100:0:0	—
比較例18	PET/IA12	PET/IA12	無し		PBT	PBA	50:37.5:12.5	7.5/7.5
比較例19	PET/IA12	PET/IA12	PEOH	0.35	PBT	PBA	50:37.5:12.5	7.5/7.5
								(重量比)

	密度			生産性 @150mpm	缶胴 成形性	巻締め 加工性
	樹脂層密度 ρ (g/cc)	非晶密度 ρ_a (g/cc)	密度差 $\rho - \rho_a$			
実施例16	1.335	1.328	0.006	◎	◎	異常なし
実施例17	1.320	1.302	0.018	◎	◎	異常なし
比較例17	1.381	1.328	0.052	◎	剥離	—
比較例18	1.321	1.302	0.019	△	△	フランジ割れ
比較例19	1.355	1.302	0.053	◎	◎	剥離

【0183】

* * 【表4】

積層体の複屈折			熱処理 条件	熱処理後の積層体の複屈折			平板デント ERV (mA)
$\Delta n1$	$\Delta n2$	$\Delta n3$		$\Delta n1$	$\Delta n2$	$\Delta n3$	
0.015	0.015	0.005	220°C × 3分	0.020	0.020	<0.005	0.025
0.030	0.035	0.005		0.040	0.045	<0.005	0.003
0.040	0.035	0.005		0.050	0.045	<0.005	0.002
			240°C × 3分	<0.005	<0.005	<0.005	0.045

◎デントERV試験

室温、室温化にて、シリコンゴム上に平板(内面側)を接触させ、外面側に直径5/8インチの鋼球を置き1kgのおもりを40mm高さから落下した。その後、フィルムの割れを6.3Vで流れる電流値にて評価した。

◎構成:

- ・厚み構成比 (表層5 μ m/下層20 μ m)
- ・表層 成分(PET/I12)
- ・下層 (I)成分PET/I6 (II)PBT (III)PBA I:II:III=70:24:6
- ・積層体のフィルムのエステル交換率5.0%
- ・積層体のフィルムのIV0.64
- ・下層に対し0.1wt%の酸化防止剤(商品名 irganox1010)を添加

注)

PET/I12: イソフタル酸12mol%共重合PET
 PET/I6: イソフタル酸6mol%共重合PET
 PBT: ポリブチレンテレフタレート
 PBA: ポリブチレンアジペート

【0184】

【発明の効果】本発明によれば、金属等の基体にポリエステル押出コート層或いは熱接着フィルム層を設けるに当たって、特定の溶融粘度特性を有するポリエステルを用いることにより、被覆の均一性、被覆の完全性及び密着性に優れ且つ成形性に優れたラミネートを、安価に且つ歩留まりよくしかも高速で製造することが可能となった。また、ポリエステルとして、特定組成のものを用いることにより、耐衝撃性、特に耐デント性が顕著に改善され、特に高度の絞り加工或いはしごき加工や製缶時

或いは製缶後の熱処理にもかかわらず、結晶化による脆化が抑制され、優れた耐デント性が維持される金属-ポリエステル積層体、並びにこの積層体から形成されたシームレス容器を提供することが可能となった。更に、上記ポリエステルに特定の酸化防止剤を組み合わせることにより、高温での熱履歴を受けた後での耐デント性が顕著に改善されたポリエステル-金属積層体並びにこの積層体から形成されたシームレス容器を提供することが可能となった。勿論、本発明のラミネート材は、上記の優れた特性を有することから、通常の絞りカップの製

造、缶蓋、王冠、キャップ等の製造にも有用であり、またこの複合フィルムは、一般の包装材としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】種々のポリエステルについて、熔融粘度比(R)を縦軸及び η_{1216} を横軸として、ドロレゾナンスとの関係をプロットしたグラフである。

【図2】本発明のラミネートの断面構造の一例を示す断面図である。

【図3】本発明のラミネートの断面構造の他の例を示す断面図である。

【図4】本発明のラミネートの断面構造の更に他の例を示す断面図である。

【図5】押出コートによるラミネートの製造を説明するための装置の配置図である。

【図6】フィルムの熱接着によるラミネートの製造を説明するための装置の配置図である。

【図7】本発明のシームレス缶の構造を示す側面断面図である。

【図8】ラミネートの絞り-しごき成形を説明するための図である。

【図9】本発明のシームレス缶のフランジ部の一例を示す断面図である。

【図10】本発明のシームレス缶のフランジ部の他の例を示す断面図である。

【図11】本発明のシームレス缶のフランジ部の別の例を示す断面図である。

【図12】四辺形を構成単位面とする多面体壁を設けた容器の一例を示し、(A)は平面図、(B)は縦断面図及び(C)は水平断面図である。

【図13】図11の容器の側面に形成され多面体壁の構成単位面の一例を示し、(A)は平面図、(B)、

(C)及び(D)は窪んだ部分の曲率半径を変化させて示す構成単位面の垂直断面図である。

【符号の説明】

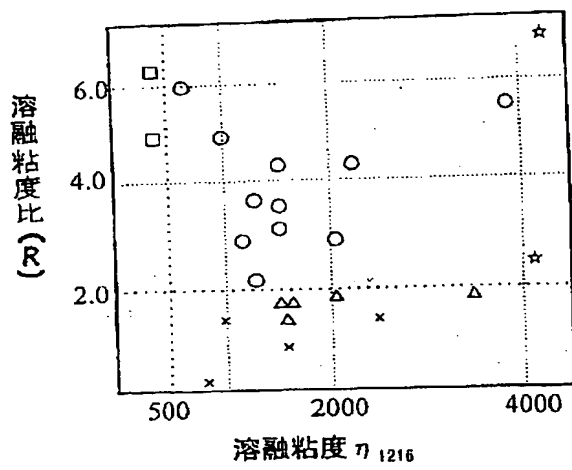
- 1 積層体
- 2 金属基体
- 3 ポリエステル組成物層
- 4 外面被膜
- 5 接着用プライマーの層

40

6 表面樹脂層

- 11 金属板
- 12 加熱装置
- 13 ラミネートロール
- 14 ダイヘッド
- 15 ポリエステル組成物の薄膜
- 16 積層体
- 18 冷却用水槽
- 19 ガイドローラ
- 20 底部
- 21 シームレス缶
- 22 側壁部
- 23 ネック部
- 24 フランジ部
- 30 前絞りカップ
- 31 保持部材
- 32 再絞り-しごきダイス
- 33 再絞り-しごきポンチ
- 34 平面部
- 35 作用コーナー部
- 36 アプローチ部
- 37 曲率部
- 38 ランド部
- 39 逃げ
- 40 外周面
- 41 曲率コーナ部
- 42 環状底面
- 50 シームレス缶
- 51 底部
- 52 側壁部
- 53 フランジ形成部
- 60 容器
- 61 構成単位面
- 62 境界稜線
- 63 交叉部
- 65 交叉部間の部分
- 66 側壁部
- 67 閉塞底部
- 68 蓋体

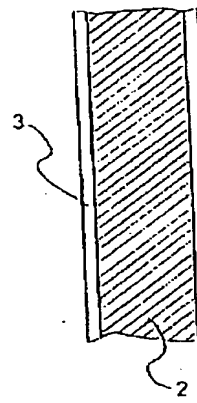
【図1】



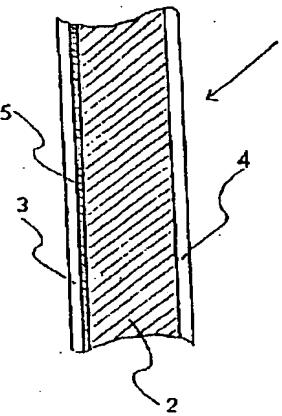
ラミネート速度100m/min時の状態

- …安定して押出し可能
- △…暴ぶれ
- ×…蛇行
- …溶融樹脂の低下
- ☆…モーター負荷過大

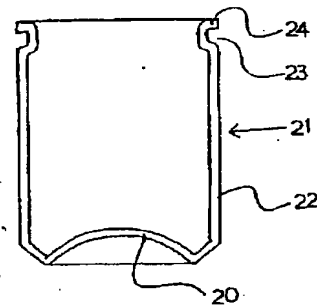
【図2】



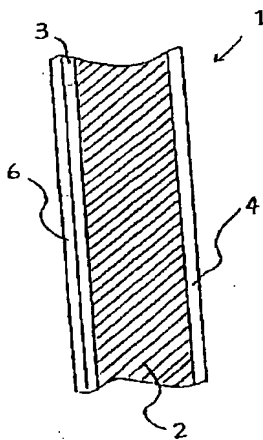
【図3】



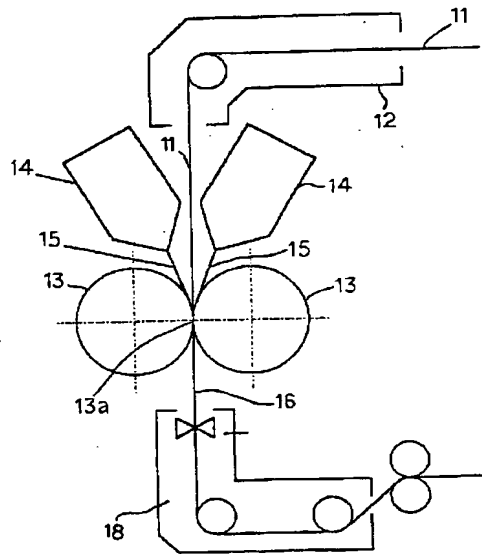
【図7】



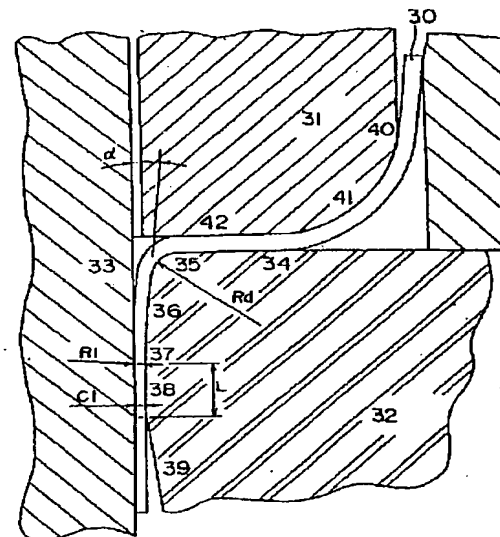
【図4】



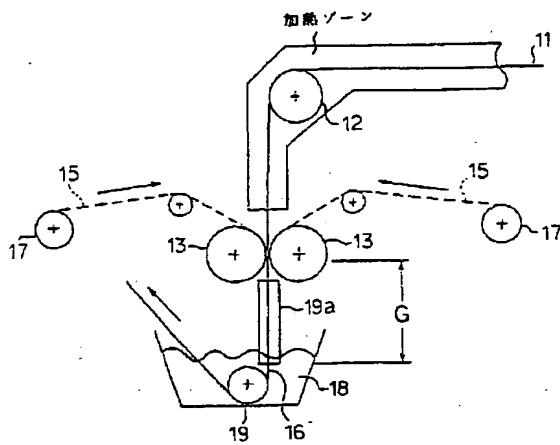
【図5】



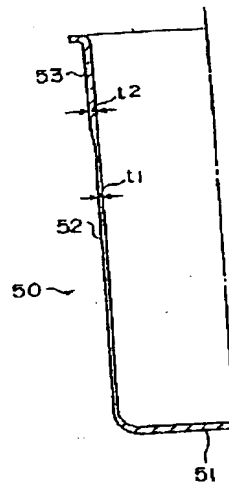
【図8】



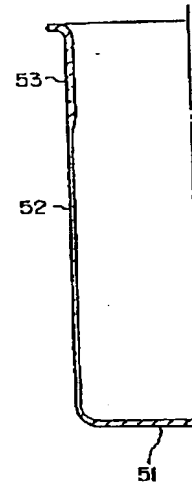
【図6】



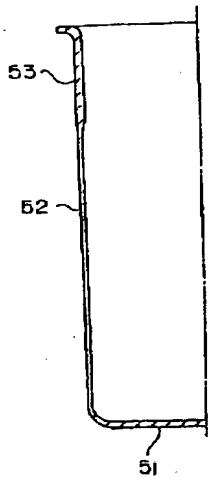
【図9】



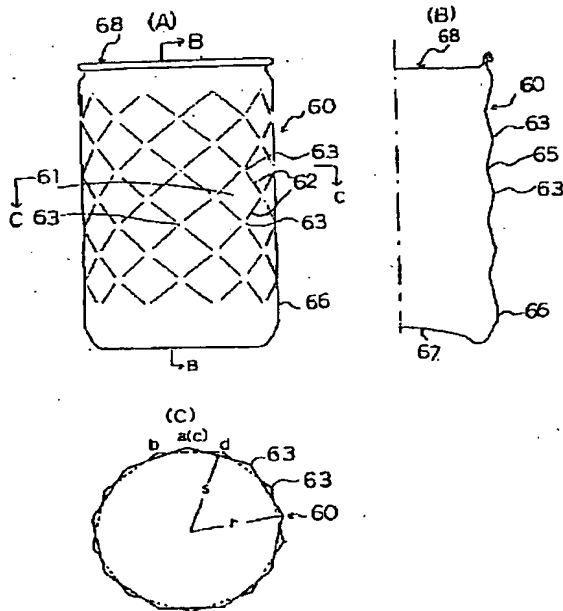
【図10】



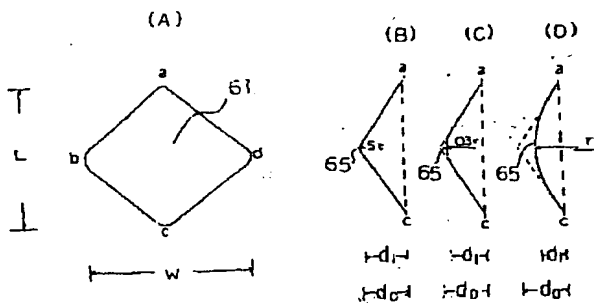
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 9:00

(72)発明者 武居 芳樹

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台65-26

(72)発明者 佐藤 一弘

神奈川県横浜市神奈川区松見町4-1101-

7 コートハウス菊名318

(72)発明者 町井 幸子

神奈川県横浜市泉区緑園4-3-1 サン

ステージ緑園都市東の街7-707

(72)発明者 宮沢 哲夫

神奈川県綾瀬市小園1328-60

(72)発明者 今津 勝宏

神奈川県横浜市泉区和泉町6205-1 グリ

ーンハイムいずみ野27-101